

# **Herstellung von bioabbaubaren Tensiden durch reduktive Aminierung von Isomaltulose**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt



zur  
Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor-Ingenieurs  
genehmigte

## **Dissertation**

vorgelegt von

**Diplom-Ingenieur Torsten Krause**

aus Darmstadt

Berichterstatter:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. H. J. Lindner

Tag der Einreichung:

25.10.1999

Tag der mündlichen Prüfung:

13.12.1999

Darmstadt 1999

D 17

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

R. Cartarius, T. Krause, H. Vogel, *Aktivitätsverhalten von Raney-Nickel-Katalysatoren bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose*, Posterpräsentation auf dem XXXII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, **1999**.

R. Cartarius, T. Krause, H. Vogel, *Bioabbaubare Tenside durch heterogen-katalysierte reduktive Aminierung eines Zuckers*, Posterpräsentation auf dem XXXII. Jahrestreffen deutscher Katalytiker, **1999**.

Diese Arbeit wurde im Fachbereich Chemie, Institut für Chemische Technologie der Technischen Universität Darmstadt, unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit vom 1. Dezember 1996 bis 30. August 1999 durchgeführt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die Möglichkeit, diese Arbeit am Institut für Chemische Technologie durchzuführen und für die freundliche Unterstützung bei deren Anfertigung.

Weiterhin danke ich der Südzucker AG und dem Bundesministerium für Landwirtschaft, Ernährung, und Forsten (BML) für die finanzielle Unterstützung dieses Projektes.

Den Mitarbeitern der Südzucker AG sei an dieser Stelle für den Know-How-Transfer und für die Durchführung von Analysen besonders gedankt.

Mein Dank gilt desweiteren:

Herrn Prof. Dr. H. J. Lindner für die Übernahme des Korreferats.

Meinen Kollegen, insbesondere Herrn Dipl.-Ing. R. Cartarius und Herrn Dipl.-Ing. A. Drochner, für die Unterstützung, die gute Zusammenarbeit und die Anregungen bei Fachdiskussionen.

Herrn Dipl.-Ing. H.-C. Dietz, Herrn Dipl.-Ing. D. Nagel, Frau A. Hoff, Herrn D. Klingler und Herrn Dipl.-Ing. J. Kunert, die durch ihre Diplomarbeit bzw. durch ihr Hauptvertiefungspraktikum zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die gute Zusammenarbeit sowie für die zuverlässige und schnelle Durchführung der zahlreichen Arbeiten.

**INHALTSVERZEICHNIS**

<b>1 EINLEITUNG.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Nachwachsende Rohstoffe .....</b>	<b>1</b>
Industriepflanzen .....	1
Energiepflanzen .....	2
<b>1.2 Saccharose, Isomaltulose (Palatinose®) und Fettamine .....</b>	<b>5</b>
<b>2 AUFGABENSTELLUNG.....</b>	<b>13</b>
<b>3 THEORETISCHER TEIL.....</b>	<b>14</b>
<b>3.1 Reduktive Aminierung .....</b>	<b>14</b>
3.1.1 Nucleophile Addition und Kondensation.....	14
3.1.2 Reduktion .....	16
<b>3.2 Zucker in der reduktiven Aminierung .....</b>	<b>19</b>
<b>3.3 Katalyse in der reduktiven Aminierung .....</b>	<b>20</b>
3.3.1 Hydrierkatalysatoren .....	21
3.3.1.1 Homogene Hydrierkatalysatoren .....	22
3.3.1.2 Heterogene Hydrierkatalysatoren .....	23
3.3.2 Katalysatorherstellung .....	27
3.3.2.1 Aktive Komponenten.....	28
3.3.2.2 Katalysatorträger.....	29
3.3.2.3 Promotoren .....	29
3.3.2.4 Einteilung von Katalysatoren und deren Präparation .....	30
3.3.5 Katalysatordeaktivierung und -regenerierung .....	34
3.3.5.1 Der Lebenszyklus eines Katalysators .....	34
3.3.5.2 Katalysatordeaktivierung .....	37
3.3.6 Katalysatoren in der reduktiven Aminierung.....	42
<b>3.4 Reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin und Wasserstoff.....</b>	<b>43</b>
3.4.1 Bildung der Hauptprodukte.....	43
3.4.2 Weitere Reaktionen unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung.....	47
3.4.2.1 Reaktionen die über Endiolate ablaufen .....	47
3.4.2.2 Umlagerungen nach Heyns und Amadori .....	53

3.4.2.3 Sekundäre und tertiäre Amine .....	55
3.4.2.4 Nicht-Aminierte Produkte .....	56
3.4.2.5 Die Maillard-Reaktion .....	58
3.4.2.6 Gesamtreaktionsschema .....	59
<b>3.5 Verfahrensentwicklung .....</b>	<b>61</b>
3.5.1 Der Ablauf einer Verfahrensentwicklung .....	61
3.5.2 Verfahrensspezifische Informationen .....	64
3.5.3 Externe Informationen .....	68
3.5.4 Verfahrensbewertung .....	69
<b>4 EXPERIMENTELLER TEIL .....</b>	<b>74</b>
<b>4.1 Versuchsanlagen .....</b>	<b>74</b>
4.1.1 Diskontinuierliche Hydrieranlage .....	74
4.1.2 Kontinuierliche Hydrieranlage .....	75
4.1.2.1 Hardware .....	75
4.1.2.2 Software .....	78
4.1.2.3 Sicherheit .....	79
<b>4.2 Analytik .....</b>	<b>79</b>
4.2.1 Hochleistungsflüssigchromatographie .....	79
4.2.2 Charakterisierungsproblematik .....	81
4.2.3 Kalibrierung .....	84
4.2.4 Auswertung der Chromatogramme .....	85
4.2.5 Probenstabilität und Probenvorbereitung .....	85
<b>4.4 Reaktionsbedingungen .....</b>	<b>86</b>
4.4.1 Diskontinuierliche Hydrierapparatur .....	86
4.4.2 Kontinuierliche Hydrierapparatur .....	87
<b>4.5 Versuchsdurchführung .....</b>	<b>89</b>
4.5.1 Diskontinuierliche Hydrierapparatur .....	89
4.5.2 Kontinuierliche Hydrierapparatur .....	90
<b>4.6 Bewertungskriterien .....</b>	<b>91</b>
<b>4.7 Katalysatora Auswahl .....</b>	<b>95</b>

<b>5</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>98</b>
<b>5.1</b>	<b>Vorversuche in der kontinuierlichen Hydrierapparatur</b>	<b>98</b>
5.1.1	Gradientenfreie Arbeitsweise	98
5.1.2	Verweilzeitverhalten	100
5.1.3	Blindreaktionen	103
<b>5.2</b>	<b>Der Raney-Nickel Katalysator</b>	<b>104</b>
5.2.1	Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Experimente	104
5.2.2	Katalysatormengenoptimierung	109
5.2.3	Einfluß des separaten Osylaminreaktors	112
5.2.4	Temperaturabhängigkeit der reduktiven Aminierung	114
5.2.5	Druckabhängigkeit der reduktiven Aminierung	117
5.2.6	Variation der mittleren Verweilzeit	119
<b>5.3</b>	<b>Der Molybdän-dotierte Raney-Nickel Katalysator</b>	<b>120</b>
5.3.1	Vergleich der beiden Raney-Nickel Katalysatoren unter Standard-bedingungen	120
5.3.2	Temperaturvariation bei dem Molybdän-dotierten Raney-Nickel Katalysator	122
<b>5.4</b>	<b>Der Palladium-Aktivkohle-Katalysator</b>	<b>124</b>
5.4.1	Vergleich der Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen	124
5.4.2	Temperaturverhalten des Pd / Aktivkohle-Katalysators	126
5.4.3	Druckvariation bei dem Pd / Aktivkohle-Katalysator	128
5.4.4	Variation der mittleren Verweilzeit beim Pd / Aktivkohle-Katalysator	130
5.4.5	Variation des molaren Eduktverhältnisses bei dem Pd / Aktivkohle-Katalysator	132
<b>5.5</b>	<b>Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse – Vergleich der Katalysatorperformance von Raney-Nickel und Palladium / Aktivkohle-Katalysatoren</b>	<b>135</b>
<b>5.6</b>	<b>Adsorptionsuntersuchungen</b>	<b>137</b>
<b>5.7</b>	<b>Langzeitstabilität des Palladium / Aktivkohle-Katalysators</b>	<b>143</b>
<b>5.8</b>	<b>Regenerierung des deaktivierten Palladium-Katalysators</b>	<b>148</b>
<b>5.9</b>	<b>Bestimmung der BET-Oberfläche des deaktivierten Katalysators</b>	<b>151</b>
<b>5.10</b>	<b>Mathematische Modellierung der experimentellen kinetischen Daten</b>	<b>153</b>
5.10.1	Vereinfachtes Reaktionsschema	153
5.10.2	Mathematische Gleichungssysteme des Reaktionsschemas	155
5.10.3	Ergebnis der mathematischen Modellierung	159

<b>5.11 Verfahrensentwicklung für die reduktive Aminierung.....</b>	<b>163</b>
5.11.1 Verfahrensfließbild für eine technische Anlage zur heterogen katalysierten reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin und Wasserstoff .....	163
5.11.2 Kostenschätzung für eine technische Anlage (10.000 jato) .....	170
<b>5.12 Untersuchungen in der Batch-Apparatur zur Katalysator- und Reaktionsparameteroptimierung.....</b>	<b>175</b>
5.12.1 Katalysatorträgervariation.....	175
5.12.2 Katalysator-Metallgehaltvariation .....	178
5.12.3 Variation des molaren Eduktverhältnisses.....	180
5.12.4 Variation des Wasserstoffdruckes.....	183
5.12.5 Variation der Temperatur .....	184
<b>6 ZUSAMMENFASSUNG .....</b>	<b>187</b>
<b>7 AUSBLICK.....</b>	<b>190</b>
<b>8 ANHANG.....</b>	<b>194</b>
8.1 Abkürzungsverzeichnis .....	194
8.2 Analytik .....	198
8.2.1 HPLC .....	198
8.2.2 Analyse der Zucker und der Zuckeralkohole .....	205
8.3 Untersuchungen zur Produktaufarbeitung mit Hilfe chromato-graphischer Methoden (DC, Säulenchromatographie).....	205
8.4 Geräteliste .....	208
8.5 Katalysatoren .....	209
8.6 Chemikalien und Hilfsstoffe.....	213
8.7 Mathematica-Protokolle und Sensitivitätsuntersuchung.....	214
8.7.1 Mathematica-Protokoll für Gleichungssystem 1: .....	214
8.7.2 Mathematica-Protokoll für Gleichungssystem 2: .....	215
8.7.3 Sensitivitätsanalyse der Geschwindigkeitskonstanten .....	217
<b>9 LITERATURVERZEICHNIS .....</b>	<b>220</b>

## 1 Einleitung

Die Endlichkeit fossiler Rohstoffe prägte 1973, im Zuge der Erdölkrise, den Begriff „Nachwachsende Rohstoffe“. Einer der diskutierten Lösungswege eines ständig wachsenden Konsums, wurde durch die Rückbesinnung auf die menschliche Kulturgeschichte geprägt und umschreibt die Nutzung pflanzlicher als auch tierischer Erzeugnisse zur Energiegewinnung und Herstellung industrieller Rohstoffe. Durch die EU-Agrarreform von 1992 wurde eine steigende Bedeutung und Beachtung von Nachwachsenden Rohstoffen für die Landwirtschaft eingeleitet, denn es ist seitdem möglich, auf stillzulegenden Ackerflächen Pflanzen für den Non-Food-Bereich anzubauen. Neben den Ernteerträgen aus den Pflanzen, zahlt die EU eine Prämie für die Flächenstillegung und hilft somit den Anbau Nachwachsender Rohstoffe voranzutreiben.

### 1.1 Nachwachsende Rohstoffe

Der Begriff „Nachwachsende Rohstoffe“ wird in der Literatur nicht eindeutig definiert. Teilweise werden unter diesen Begriff nur Pflanzen gefaßt, obwohl tierische Produkte wie Felle und Häute klassische Beispiele für erneuerbare Rohstoffe sind. Andere Definitionen legen sich mehr auf biochemische Kriterien fest, so daß Nachwachsende Rohstoffe als kohlenstoffhaltige Produkte bezeichnet werden, die unter Nutzung von Sonnenenergie entstehen. Nachwachsende Rohstoffe werden im folgenden als alle pflanzlichen und tierischen Rohstoffe bezeichnet, die biologisch erneuerbar sind und nicht für Ernährungs- und Futtermittelzwecke genutzt werden. Tierische Produkte wie Schurwolle, Häute, Leder, Talg, Gelatine und Farbstoffe sollen hier nicht weiter betrachtet werden, da diese als Nebenprodukte anfallen und im Hinblick auf Ressourcenschonung kaum eine Rolle spielen. Nachwachsende pflanzliche Rohstoffe lassen sich in zwei Kategorien einteilen, siehe auch Abbildung 1-1, [1].

#### Industriepflanzen

Als Industriepflanzen werden Pflanzen mit Komponenten verstanden, die gewerblich-industriell als Roh-, Hilfs-, Zusatz- oder Endstoff genutzt werden können. In der Regel wird jeweils nur eine Inhaltskomponente der Pflanze für einen bestimmten Zweck genutzt. Lediglich bei der mechanischen Holzverarbeitung wird der gesamte Rohstoff



verwertet. Die in der Abbildung 1-1 dargestellte Untergliederung basiert auf den pflanzlichen Inhaltsstoffen: Öle, Stärke, Zucker usw.

## Energiepflanzen

Wie der Name schon sagt, sind Energiepflanzen zur Energieerzeugung geeignet. Hierzu zählen einjährige Pflanzen, mehrjährige Gräser und schnellwachsende Baumarten sowie organische Reststoffe, z. B. Restholz und Biomasse aus der Landschaftspflege. Außerdem zählt man zu den Energiepflanzen auch Ölpflanzen, die als Kraftstoff Verwendung finden und stärke- und zuckerliefernde Pflanzen, aus denen Alkohole gewonnen werden können.

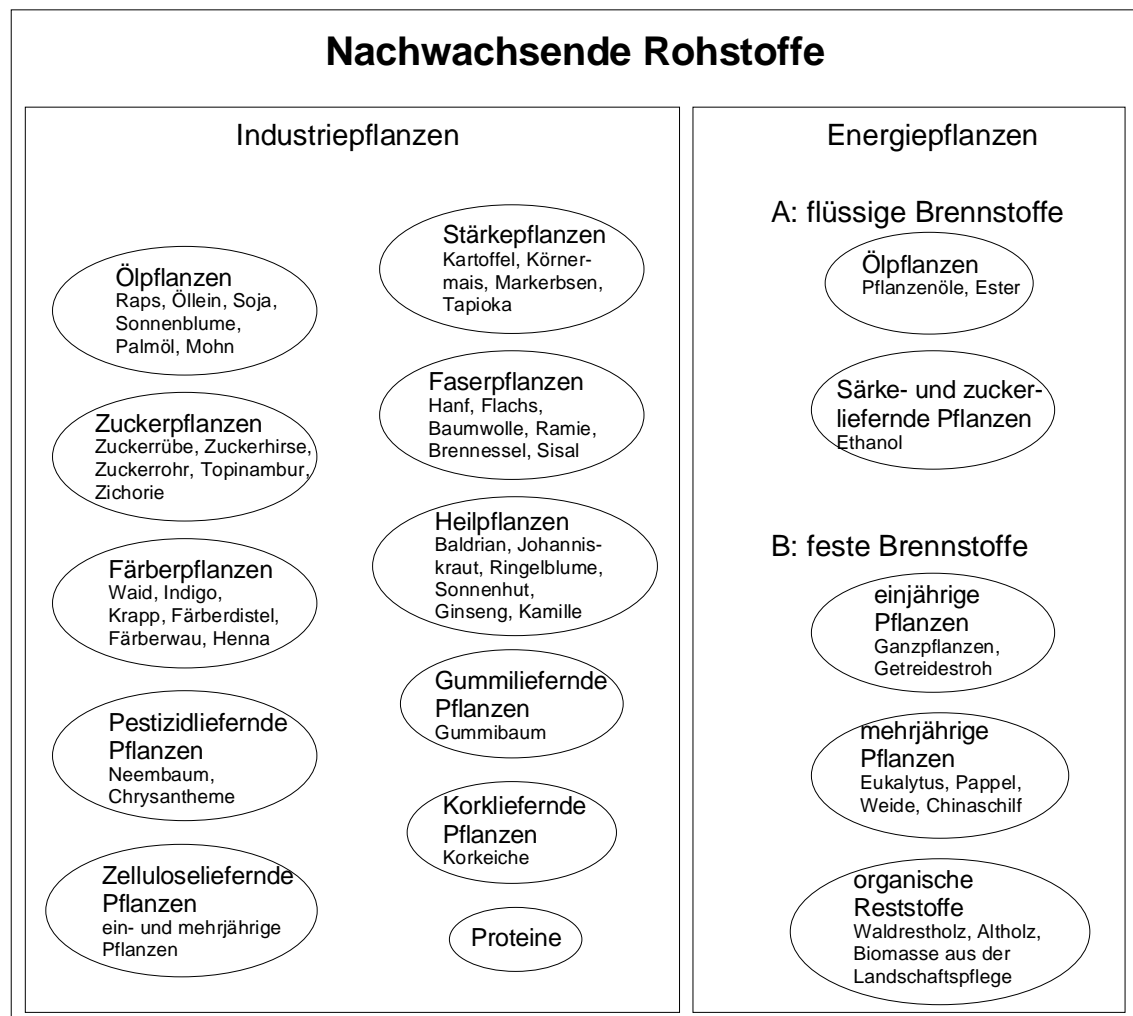


Abb. 1-1: Übersicht der pflanzlichen Rohstoffe.

Nachwachsende Rohstoffe sind nach wie vor heftig umstritten, denn insbesondere von Umweltschutzverbänden wird die Kritik laut, daß mit Nachwachsenden Rohstoffen

Hoffnungen geweckt werden, die nicht oder nur teilweise erfüllt werden können. Dabei stellen aber viele Produkte aus nachwachsenden Rohstoffen Alternativen zu konventionellen Produkten der chemischen Industrie dar: Naturfasern  $\Leftrightarrow$  Chemiefasern, Rapsöl  $\Leftrightarrow$  Erdöl, Naturfarben  $\Leftrightarrow$  synthetische Farben, Linoleum  $\Leftrightarrow$  PVC-Bodenbeläge und natürliche  $\Leftrightarrow$  konventionelle Tenside für Wasch- und Reinigungsmittel. Vor allem in den letzten Jahren haben nachwachsende Rohstoffe durch ihre vielfältigen Einsatz- und Verwendungsmöglichkeiten zunehmend an Bedeutung gewonnen [2]. Bei den Verbrauchern ist eine zunehmende Nachfrage nach Produkten, die aus nachwachsenden Rohstoffen hergestellt sind, feststellbar, aber auch die umweltpolitische Diskussion mit dem zentralen Leitbild „Sustainable Development“ geht auf eine veränderte Ressourcenpolitik ein (Weltumweltkonferenz in Rio, 1992) [1]. Nachwachsende Rohstoffe sind somit wichtige Elemente einer umweltaktiven Vorsorge, die sich durch Vermeidung von umwelt- und gesundheitlich bedenklichen Substanzen und von Abfall sowie durch die Verwendung natürlicher und naturnaher Rohstoffe auszeichnet. Der Verband der chemischen Industrie (VCI) sieht langfristig für nachwachsende Rohstoffe das größte Wachstumspotential als Rohstoff in der chemischen Industrie (Abbildung 1-2) [3].

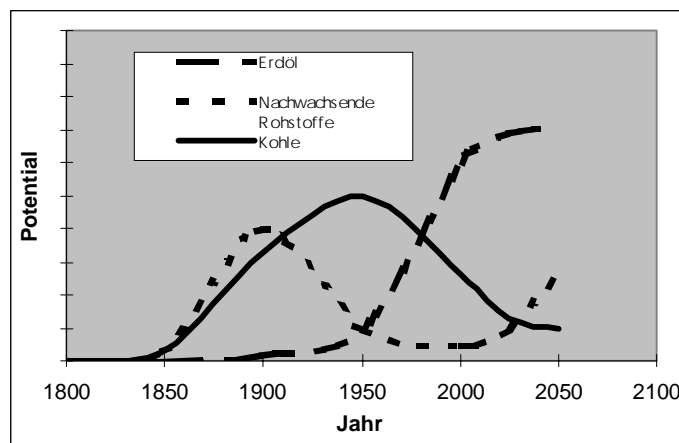


Abb. 1-2: Rohstoffentwicklung in der chemischen Industrie [3].

Die chemische Industrie verwendet schon seit längerer Zeit nachwachsende Rohstoffe zu Deckung ihres Rohstoffbedarfes, allerdings stammen lediglich 8 % der Gesamtrohstoffmenge aus nachwachsenden Rohstoffen und der Verbrauch stagniert seit Jahren auf diesem relativ niedrigen Niveau. In nächster Zeit ist ein Anstieg dieser Menge

wohl auch nicht zu erwarten, da petrochemische Produkte aus Erdöl aufgrund der geringen Kosten und der vorhandenen erdölorientierten Technologie dominieren werden.

Die von der chemischen Industrie hergestellten Produkte werden aus ca. 300, überwiegend aus Erdöl und Erdgas hergestellten Grund- und Zwischenprodukten, erhalten. Nachwachsende Rohstoffe können in der chemischen Industrie nur eine große Bedeutung erhalten, wenn sie auch größere und komplexere Wertschöpfungsmöglichkeiten erhalten. Das Preisniveau von Produkten, die auf petrochemischer Basis hergestellt werden, liegt allerdings so niedrig, daß Nachwachsende Rohstoffe in der chemischen Industrie lediglich in höherveredelten Spezialprodukten Verwendung finden, als Ergänzung zur petrochemischen Rohstoffbasis. Um zum Beispiel Kunststoffe auf Basis nachwachsender Rohstoffe preislich attraktiv zu machen, müßte Erdöl mindestens doppelt so teuer sein wie heute. In Tabelle 1-1 sind die Preise von einigen fossilen und nachwachsenden Stoffen gegenübergestellt [1].

Tab. 1-1: Gegenüberstellung einiger Marktpreise von fossilen und nachwachsenden Rohstoffen, Grund- und Zwischenprodukten, Stand 1994 [1].

	Fossile Basis	DM / t	Nachw. Basis	DM / t
<b>Rohstoffe</b>	Rohöl	218	Mais	150
	Erdgas	335	Weizen	193
	Naphta	267	Soja	418
<b>Grund- produkte</b>	Benzol	485	Rapsöl	870
	Ethylen	650	Palmöl	620
	Propylen	480	Melasse	260
	Methanol	190	Zucker	780
	Ammoniak	177	Stärke	535
<b>Zwischen- produkte</b>	Ethylenoxid	1000	Sorbit	1251
	Propylenoxid	1800	Glycerin	2000
	Acrylsäure	2150	Zitronensäure	2000

Der geringe Anteil der Nachwachsenden Rohstoffe am Rohstoffeinsatz der chemischen Industrie von 8 %, setzt sich zusammen aus den Produktgruppen: Öle/Fette, Stärke, Cellulose und Zucker. Die Gruppe der Öle und Fette besitzt insbesondere im

Tensidsektor ein breites Anwendungsspektrum, lediglich auf dem Gebiet der Grundlagenforschung besteht noch teilweise Nachholbedarf [4]. Für den Bereich der Kohlenhydrate ist deren industrielle Nutzung wesentlich weniger verbreitet, denn es werden lediglich 3 % der auf der Erde jährlich nachwachsenden Biomasse (ca. 170 Mrd. Tonnen, 95 % davon Kohlenhydrate) vom Menschen genutzt [5]. Cellulose- und Stärkederivate finden ihre wirtschaftliche Anwendung hauptsächlich als Verdickungs- und Klebemittel [6-8]. Die industrielle Nutzung von Zuckern findet hauptsächlich als Nährmedium in biotechnologischen Prozessen statt [9-14].

## **1.2 Saccharose, Isomaltulose (Palatinose®) und Fettamine**

Die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Produkte können aus zwei Komponenten dargestellt werden. Komponente eins ist die Saccharose, Komponente zwei ist n-Dodecylamin welches als Modellsubstanz für ein wesentlich einfacher zugängliches Fettalkylamingemisch verwendet wird. Die Produkte sind somit ausschließlich aus nachwachsenden Rohstoffen herstellbar und hervorragend biologisch abbaubar.

Die Weltjahresproduktion an Saccharose betrug 1996 ca. 120 Mio. Tonnen. Dabei werden rund 38 Prozent aus der Zuckerrübe und 62 Prozent aus Zuckerrohr gewonnen [15]. Die ältesten Berichte über die Rohrzuckergewinnung kommen aus Indien. Die Araber entwickelten die Zuckerraffination und brachten das Zuckerrohr in den Mittelmeerraum. Da Zuckerrohr aus klimatischen Gründen in Europa nicht angebaut werden kann, war Zucker lange Zeit ein Luxusartikel, der aus tropischen Ländern importiert werden mußte. Durch die im 18. Jahrhundert einsetzende Zuckergewinnung aus Rüben sanken die Zuckerpreise auf ein für breitere Bevölkerungsschichten erschwingliches Niveau. Das heiße Klima der Anbauländer erfordert eine rasche Weiterverarbeitung der abgeschlagenen Rohre, da ansonsten der Zuckergehalt sehr schnell sinkt. Der aus dem zerkleinerten und ausgepreßten Zuckerrohr anfallende Rohzuckersaft wird gereinigt und zu gelbbraunen Rohrzuckerkristallen kristallisiert bzw. zur Verwendung in der Lebensmittelindustrie zu Weißzucker raffiniert. 1996 wurden aus 1 Mrd. Tonnen Zuckerrohr etwa 75 Mio. Tonnen Saccharose gewonnen. Die beim Auspressen der Halme anfallenden Rückstände (Bagasse) enthalten hauptsächlich Zellulose und werden als Brennstoff, in der Papierindustrie oder als Isoliermaterial genutzt. Die nach der Kristallisation und Zentrifugation anfallende Melasse wird in der

Regel als Viehfutterzusatz oder als preiswerter Rohstoff für biotechnologische Anwendungen verwendet [15, 16].

Aus Rüben wird Zucker erst seit dem 18. Jahrhundert gewonnen, als der Apotheker Marggraf nachwies, daß die in den Runkelrüben gefundene Saccharose mit Rohrzucker chemisch identisch ist. Durch Züchtung der Zuckerrüben konnte der Zuckergehalt von lediglich 3 Prozent bei der Runkelrübe auf bis zu 20 Prozent bei modernen Rübensorten gesteigert werden. Zuckerrüben werden bevorzugt in Regionen, in denen ein Zuckerrohranbau aus klimatischen Gründen nicht möglich ist, angebaut, z. B. Europa, Nordamerika und Nordafrika. Die Zuckergewinnung aus Rüben wird durch Zerkleinern und Extrahieren mit heißem Wasser durchgeführt. Nach dem Reinigen und Kristallisieren des Rohzuckersaftes können die braunen Zuckerkristalle durch Raffination zu Weißzucker verarbeitet werden. Rübenköpfe, die bei der Ernte anfallen werden mitsamt Blättern als Viehfutter verwendet, ebenso, wie die auch hier anfallende Melasse, die neben Glucose noch einen beträchtlichen Anteil an Saccharose enthält [15, 16].

Das Disaccharid Saccharose besteht aus den Monosacchariden Glucose (Traubenzucker, Dextrose) als  $\alpha$ -D-Glucopyranose und Fructose (Fruchtzucker) als  $\beta$ -D-Fructofuranose, die über die beiden glykosidischen Hydroxylgruppen miteinander verknüpft sind. Abbildung 1-3 zeigt die Konformation der Saccharose **1** in kristalliner Form, wie sie von Brown und Levy bestimmt wurde [17]. Die beiden Ringe sind nahezu rechtwinklig zueinander angeordnet und über zwei Wasserstoffbrücken verbunden.

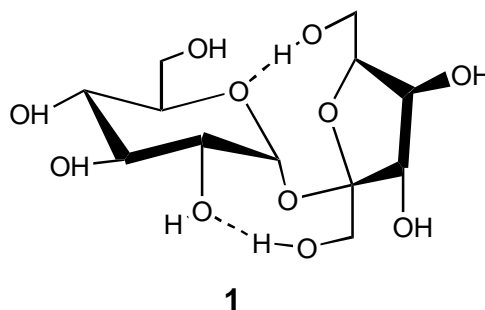


Abb. 1-3: Konformation der Saccharose im Kristall. Die Position der Wasserstoffatome wurde durch Neutronenbeugung von Brown und Levy bestimmt [17].

Infolge der Blockierung beider glykosidischer Hydroxylgruppen ist die Saccharose ein nicht reduzierendes Disaccharid und unter basischen Bedingungen stabil. Unter sauren Bedingungen wird die glykosidische Verknüpfung zwischen den Kohlenhydratuntereinheiten leicht gespalten, wobei ein Gemisch aus Glucose und Fructose entsteht. Zum Erhalt der Saccharosestruktur sind somit milde Reaktionsbedingungen erforderlich, die eine Anwendung der Saccharose im Bereich anderer Polyalkohole wie Glycerin und Polyethylenglykol scheitern läßt. Die sehr begrenzte Verwendung von Saccharose in der chemischen Industrie hat aber noch einen weiteren Grund, denn durch die Überfunktionalisierung mit acht annähernd gleich reaktiven Hydroxylgruppen sind klassische organische Reaktionen, wie Veretherungen, Veresterungen oder Halogenierungen, nur schwer regioselektiv durchführbar [18-20]. Solche Reaktionen ergeben ein komplexes Produktgemisch, das eine aufwendige und oft unwirtschaftliche Aufarbeitung erforderlich macht, so daß solche Produkte lediglich für Spezialanwendungen in der Pharma- und Kosmetikbranche interessant sind. Ein Beispiel hierfür ist der aus Saccharose und einer Fettsäure herstellbare Saccharosemonofettsäureester **2**, der hervorragende Tensideigenschaften mit sehr guter dermatologischer Verträglichkeit kombiniert, siehe Abbildung 1-4 [21].

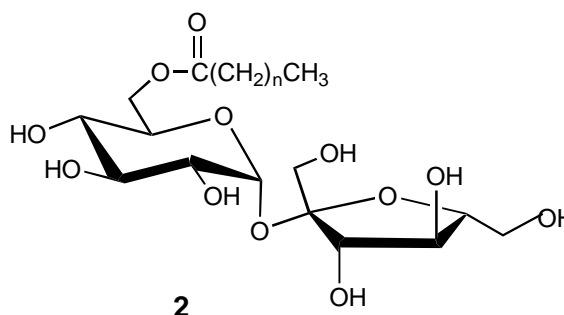


Abb. 1-4: Saccharosemonofettsäureester, eines der wenigen Beispiele für die Verwendung von Saccharose in der chemischen Industrie. Die Weltjahresproduktion betrug 1991 lediglich 2000 t [20].

Trotz der genannten Probleme bleibt die Saccharose ein technisch interessanter Synthesebaustein, da mit ihr Reaktionen im wäßrigen Medium durchgeführt werden können und sie nicht toxisch sowie biologisch verträglich und abbaubar ist [19, 22]. Die Verknüpfung von Saccharose mit Fettderivaten bietet durch die amphiphilen Eigenschaften der Addukte eine technisch interessante Alternative im Detergenzien- und Emulgatorenmarkt [23-25]. Obwohl in den letzten Jahren das Interesse an Saccharose als Edukt zur Herstellung von biologisch abbaubaren Tensiden zugenommen hat, ist bislang

noch kein Verfahren zur technischen Produktion von Zuckertensiden mit vernünftigen Ausbeuten bzw. Selektivitäten realisiert worden [18, 26, 27].

Durch eine gezielte Modifikation des Saccharidgerüsts ist es jedoch möglich eine funktionelle Gruppe mit differenzierter Reaktivität gegenüber den Hydroxylgruppen einzubringen. Möglich ist dies durch die Kombination von biotechnologischen und chemischen Methoden. Saccharose lässt sich mit Hilfe von Mikroorganismen zu einem Ketoglycosid, zu Isomaltulose oder zu Leucrose transformieren, wie in Abbildung 1-5 gezeigt ist [19,28, 29]. Der auf diese Weise erzeugte monofunktionalisierte Synthesebaustein lässt sich dann in chemischen Folgeumsetzungen spezialisieren [19, 22, 30, 31].

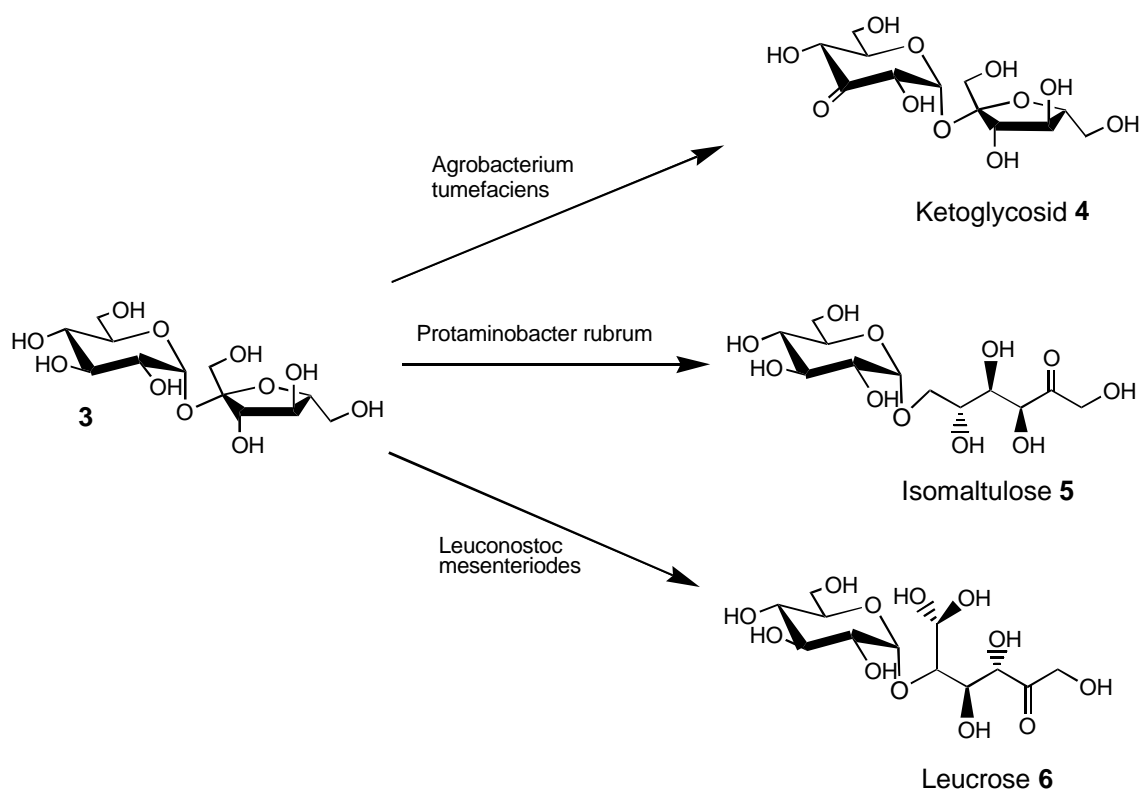


Abb. 1-5: Mikrobielle bzw. enzymatische Transformierungsprodukte der Saccharose.

Die biochemische Transglucosidierung von Saccharose zu Isomaltulose (Palatinose®), 6-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-fructofuranose) wurde von der Südzucker AG nach dem 2. Weltkrieg zur technischen Reife entwickelt, wobei als Katalysator immobilisierte Zellen des Bakteriums *Protaminobacter rubrum* verwendet werden [29, 32, 33]. Palatinose wird zur Zeit mit einer Produktionsleistung von 30000 t pro Jahr hergestellt und praktisch quantitativ zu dem Zuckeraustauschstoff Isomalt umgesetzt, so daß dieses

Verfahren eines der weltweit größten mit immobilisierten Biokatalysatoren darstellt [34-36], (s. Abbildung 1-6).

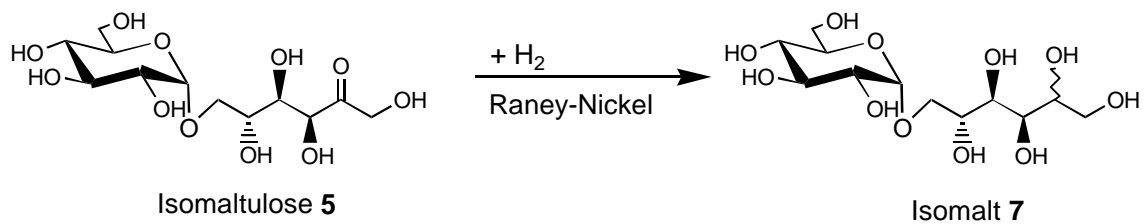


Abb. 1-6: Reduktion von Isomaltulose zu Isomalt, ein Gemisch aus 6-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-sorbit (GPS) und 1-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-mannit (GPM) mit Raney-Nickel und Wasserstoff [39-42].

Isomaltulose weist im Vergleich zu Saccharose sehr unterschiedliche chemische Eigenschaften auf. So ist die glykosidische Bindung der Isomaltulose wesentlich stabiler und zum anderen ist sie ein reduzierendes Disaccharid, daß aufgrund der 2-Ketogruppierung in der offenkettigen Form des Fructoseteils selektive klassische Carbonylreaktionen erlaubt. Aufgrund dieser andersartigen Eigenschaften der Isomaltulose ist es daher vielversprechend, sie auf ihre Anwendungsmöglichkeiten in der chemischen Industrie zu untersuchen und damit Saccharose als Rohstoff zu nutzen. Insbesondere für Anwendungen im Bereich der Tenside und Polymere könnte mit Berücksichtigung der bei den Kohlehydraten vorhandenen Hydrophilie die weitere Funktionalisierung der Isomaltulose erfolgversprechend sein [19, 22, 28]. Mit dem Ziel einer Tensidsynthese auf Basis der Isomaltulose wurden in der Vergangenheit mehrere Funktionalisierungsmethoden und ihre technische Anwendbarkeit untersucht. Dabei galt es, besonders die drei folgenden Prämissen zu berücksichtigen:

- Reaktionsführung in wässrigem Medium.
- Keine Verwendung von Schutzgruppen.
- einfache Übertragung der Reaktion(en) und der Produktaufarbeitungsproblematik in den technischen Maßstab.

In Abbildung 1-7 sind mögliche Schlüsselreaktionen dargestellt.



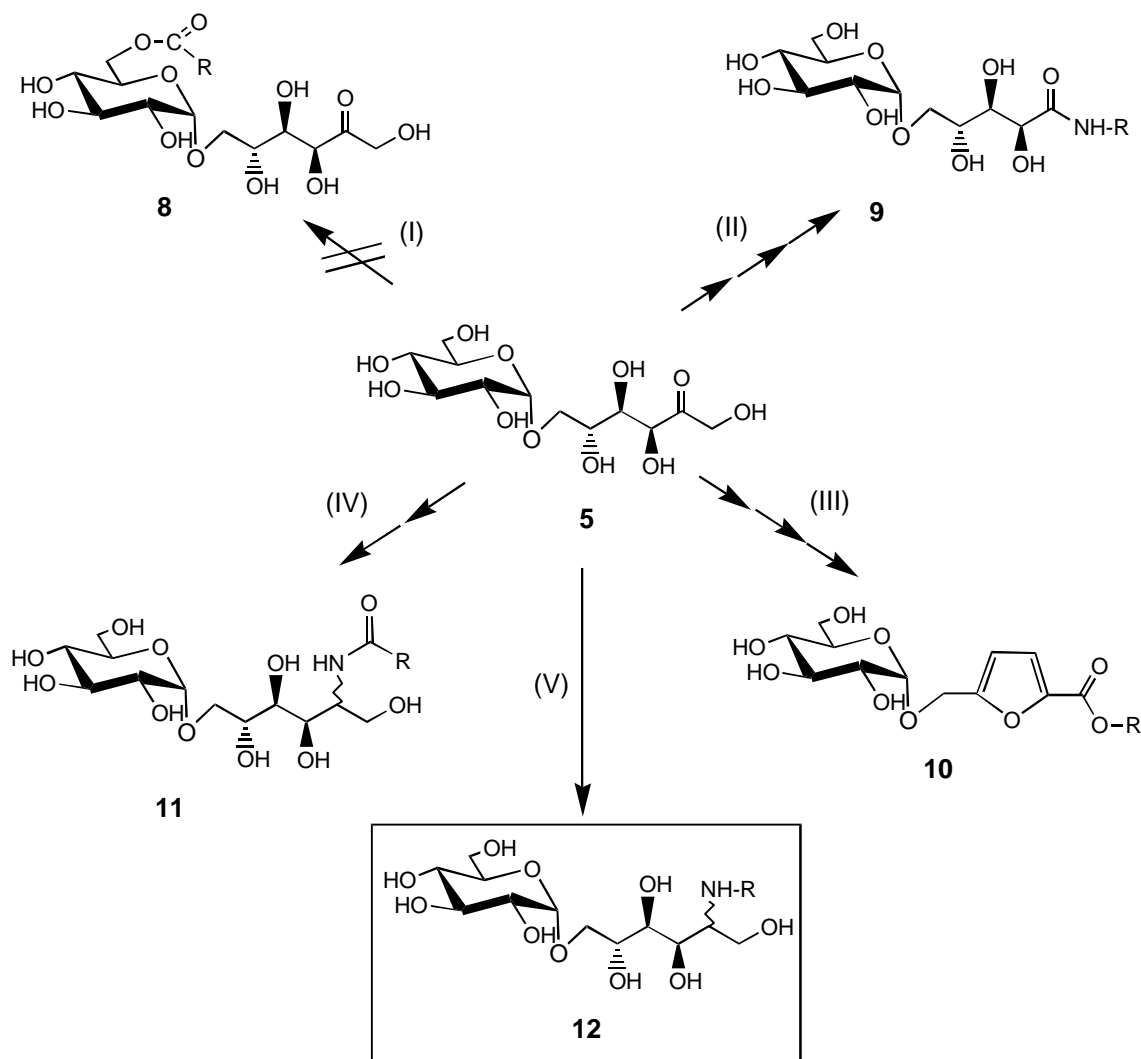


Abb. 1-7: Mögliche Schlüsselreaktionen zur Herstellung von Tensiden auf Isomaltulosebasis: (I) direkte partielle Veresterung, (II) oxidative Spaltung, (III) saure Dehydratisierung, (IV) reduktive Aminierung mit Hydrazin + Amidierung, (V) reduktive Aminierung mit Alkylaminen.

Die direkte Veresterung mit Fettsäuren erwies sich bei der Isomaltulose wie auch bei der Saccharose als kaum realisierbar (I) [41], während die oxidative Spaltung (II) zu 5-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl-)arabonsäure durchgeführt werden konnte aber nur ihre Fettamide **9** stabilisiert wurden konnten [42, 43]. Die dreifache säurekatalysierte Dehydratisierung (III) zu  $\alpha$ -GMF (Glucosyloxymethyl-furfural) wurde von Lichtenthaler untersucht, die in weiteren Folgereaktionen Ester **10** bzw. Amine und Amide zugänglich macht [44]. N-Acylierte Isomaltamine **11** lassen sich in einer zweistufigen Reaktion über die reduktive Aminierung mit Hydrazin und folgender Amidierung synthetisieren (IV) [45-47]. Der Anspruch einer technischen Realisierung wird hingegen von dem Reaktionsweg (V) am besten erfüllt, denn hier kann durch reduktive Aminierung der Isomaltulose in nur einem Schritt ein N-n-Alkyl-isomaltamin **12** erhalten werden, welches wie die anderen

Reaktionsprodukte auch vergleichbar gute Tensideigenschaften mit gängigen nichtionogenen Tensiden aufweist. Gegenstand dieser Arbeit ist daher vor allem die katalysierte reduktive Aminierung von Isomaltulose mit N-Alkylaminen und Wasserstoff.

Für eine technische Realisierung der Herstellung von bioabbaubaren Tensiden auf Isomaltulosebasis ist es erforderlich das Zielprodukt mit einem angemessenen Preis im Markt zu plazieren. Mit Hilfe einer ersten groben Kostenabschätzung des potentiellen Gesamtverfahrens erkennt man, daß die Eduktkosten den größten Anteil an den späteren Produktkosten einnehmen werden. Aus diesem Grund ist es außerordentlich wichtig die Eduktkosten so niedrig wie möglich zu halten, ohne dabei zu große Einschränkungen bei der Produktqualität hinnehmen zu müssen. In ersten anwendungstechnischen Tests konnte gezeigt werden, daß N-n-Alkylisomaltamine mit einer Alkylkettenlänge von acht bis 18 Kohlenstoffatomen sehr gute grenzflächenchemische Eigenschaften haben [48]. Besonders bei der reduktiven Aminierung mit einem Fettaminschnitt (Kokosfettamin, C<sub>8</sub> - C<sub>18</sub>) wurde eine hervorragende Effizienz und Effektivität durch synergistische Effekte des Produktgemisches festgestellt. Die Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit wurden hingegen mit n-Dodecylamin durchgeführt, welches nahezu gleich effizient wie Cocosfettamin ist, jedoch den Vorteil besitzt, daß das resultierende Produktgemisch bei weitem nicht so komplex ist wie im Falle eines Aminschnittes. Reines n-Dodecylamin wäre für eine wirtschaftliche Produktion viel zu teuer, es dient deshalb in den Laborversuchen lediglich als Modellschubstanz für einen Aminschnitt (C<sub>12</sub> bzw. C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>), bei dem hinsichtlich der Produktqualität keinerlei Abstriche gemacht werden müssen.

„Fettamin“ ist ein Sammelbegriff für geradkettige primäre, sekundäre und tertiäre 1-Alkylamine mit Alkylresten von 8 bis 24 C-Atomen sowie deren Derivate einschließlich Diaminen. Technische Bedeutung besitzen hauptsächlich Fettamin-Gemische, die sich von den entsprechenden nativen Fettsäuren ableiten, z. B. Kokosamin und Talgamin. Über den Verbrauch und die Produktionskapazitäten liegen nur sehr vereinzelt genaue Zahlenangaben vor, die jährliche Verbrauchszunahme wird jedoch auf 7 - 8 % geschätzt [49]. 1994 betrug die Weltproduktion an Fettaminen ca. 0,3 Mio. t [50]. Fettamine werden hauptsächlich als Korrosionsschubstmittel für Metalle, als Weichspülmittel, Antibackmittel, Haftmittel im Straßenbau, bei der Flotation von Erzen und als Textilhilfsmittel bei der Produktion und Verarbeitung textiler Fasern verwendet

[49]. Die technische Herstellung der Fettamine erfolgt fast ausschließlich aus Fettsäuren durch Umsetzung mit Ammoniak zu den Nitrilen und anschließende katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel zu den Fettaminen. Die Zusammensetzung einiger fester pflanzlicher Fette ist in Tabelle 1-2 angegeben, weitere Begleitstoffe in Rohfetten sind Phosphatide, Tocopherole und Sterine. Im Kokosfett beträgt der prozentuale Anteil lediglich 0,008 % Tocopherole und 0,06 - 0,08 % Sterine.

Die Gewinnung des Kokosfettes erfolgt aus den Früchten der Kokospalme, deren Hauptanbaugebiete die Philippinen, Indonesien und Ozeanien sind. Im Inneren der Kokosnüsse befindet sich das weiße Endosperm (Kopra), welches 60 - 70 % Wasser enthält und zunächst mit Heißluft getrocknet wird. Die trockene Kopra enthält 60 - 67 % Öl, wird in Ölmühlen aufgearbeitet und liefert einen Preßkuchen mit ca. 5 % Restölgehalt, der ein wertvolles proteinreiches Viehfutter darstellt.

Tab. 1-2: Prozentuale Zusammensetzung verschiedener Fette [49].

Feste pflanzliche Fette								
	$\leq C_{10}$	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$	$C_{20}$	$C_{22}$	$C_{24}$
Babassusfett	12	44	15	8-9	2-3	S		
Kokosfett	13	45-50	13-90	8-9	2-3			
Kakaobutter		S	S	23-30	32-37	<1	0,5	
Palmkernfett	7	47-52	16	6-9	2-3			
Palmöl, afrik.	S	S	1-2	40	4-6	0,5		
Palmöl, indon.	S	S	1	45	4-6	0,5		
Reisöl			0,5	13-18	2	0,5-1		0,5

S = nur in Spuren enthalten

## 2 Aufgabenstellung

Das langfristige Gesamtziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Verfahrens zur Herstellung von Tensiden durch heterogen-katalysierte reduktive Aminierung von Isomaltulose mit Fettaminen und Wasserstoff. Der bisher verwendete Raney-Nickel-Katalysator ist zwar prinzipiell zur Durchführung dieser Reaktion geeignet, zeigt jedoch schon nach kurzer Reaktionszeit einen starken Aktivitätsverlust bezüglich des Hauptproduktes. Ein Ziel dieser Arbeit war es daher die katalytischen und reaktionstechnischen Grundlagen zu untersuchen, um eine Katalysatordesaktivierung zu minimieren und notwendige, verfahrensrelevante Informationen zu gewinnen. In diesem Zusammenhang sollten die verwendeten Katalysatoren sowohl auf ihre Langzeitstabilität als auch auf eine mögliche Desaktivierung durch Reaktionsprodukte untersucht werden.

Für diese Untersuchungen sollte neben einer diskontinuierlichen Hydrierapparatur zur schnellen Informationsgewinnung (Aktivität, Selektivität, Katalysatorprüfung, Adsorption) eine kontinuierliche Hydrieranlage entwickelt und aufgebaut werden, die besonders für reaktionstechnische-, kinetische- und Stabilitätsuntersuchungen geeignet erschien. Um mit dieser Anlage einen unbeaufsichtigten Langzeitbetrieb aufrecht zu erhalten, war es notwendig eine vollständige Automatisierung mit entsprechenden Sicherungsfunktionen zu planen und zu programmieren.

In einer parallel laufenden Arbeit konnte durch eine Katalysatorprüfung von kommerziell erhältlichen Hydrierkatalysatoren ein Heterogenkatalysator gefunden werden, der dem bisher verwendeten Raney-Nickel deutlich überlegen ist. Auf Basis dieses Katalysators sollte eine kinetische Modellierung erfolgen, die für eine spätere Reaktor- und Verfahrensentwicklung essentiell ist.

Mit Hilfe der aus den reaktionstechnischen Untersuchungen gewonnen Erkenntnissen und repräsentativen Reaktionsausträgen sollte ein vollständiges Verfahrenskonzept mit Eduktvorbereitung und Produktaufarbeitung ausgearbeitet werden. Eine erste Kostenabschätzung auf Basis des optimierten Katalysators wäre der nächste Schritt zur Verfahrensbewertung und -prüfung.

### 3 Theoretischer Teil

#### 3.1 Reduktive Aminierung

Als reduktive Aminierung versteht man im allgemeinen die Reaktion von Ammoniak oder eines Amins **13** mit einer Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung **14** unter Anwesenheit eines Reduktionsmittels zu einem Aminderivat **15** (Abbildung 3-1).

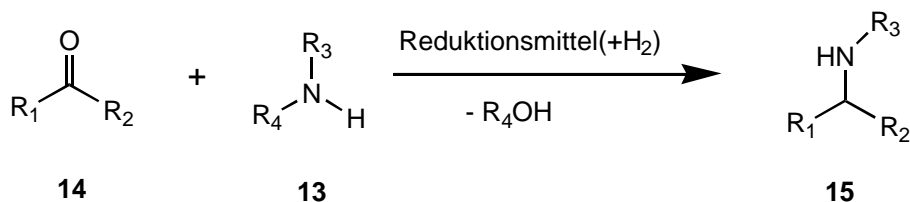


Abb. 3-1: Die reduktive Aminierung einer Carbonylkomponente **14** mit einem Amin, bzw. Ammoniak **13**, unter Anwesenheit eines Reduktionsmittels. R<sub>1</sub> – R<sub>4</sub>: Alkylrest.

Je nach Betrachtungsweise hängt die Bezeichnung der Reaktion auch von der Komponente ab, an der die Addition stattfindet. Neben dem Ausdruck der reduktiven Aminierung finden sich in der Literatur auch Bezeichnungen wie reduktive Alkylierung (des Amins) oder aminierende Hydrierung (des Intermediats). Da zum einen der Terminus „reduktive Aminierung“ am weitesten verbreitet und zum anderen für die Zuckerchemie auch am sinnvollsten erscheint, soll in der vorliegenden Arbeit nur dieser Begriff verwendet werden.

Die reduktive Aminierung lässt sich formal in zwei Teilschritte aufteilen, die durch ein meistens nicht stabiles Zwischenprodukt verbunden werden. Der erste Teilschritt ist die nucleophile Addition und Kondensation, der zweite Teilschritt die Reduktion.

##### 3.1.1 Nucleophile Addition und Kondensation

Aufgrund der unterschiedlichen Elektronegativität von Kohlenstoffatom und Sauerstoffatom besitzt die Carbonylgruppe ein Dipolmoment, welches zu einer Ladungsverschiebung in Richtung des Sauerstoffatoms führt. Ein Angriff auf die Carbonylgruppe kann jetzt nucleophil am Kohlenstoffatom oder elektrophil am Sauerstoff erfolgen, obwohl in der Praxis der letztgenannte Fall nur wenig Bedeutung hat. Die Additionsgeschwindigkeit hängt unter anderem von den Substituenten der

Carbonylgruppe ab. Sie wird durch elektronenliefernde Substituenten verkleinert, wie in folgender Reaktivitätsreihe gezeigt ist:



Ketone reagieren somit im allgemeinen langsamer als Aldehyde, so daß höhere Temperaturen und längere Reaktionszeiten erforderlich werden. Eine Protonierung, wie in Abbildung 3-2 gezeigt ist, erhöht den positiven Charakter des Carbonylkohlenstoffes und damit dessen Bereitschaft, mit einem Nucleophil zu reagieren.

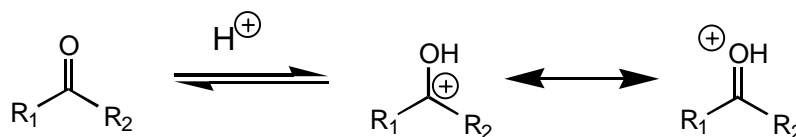


Abb. 3-2: Die Protonierung der Carbonylgruppe führt zu einer größeren Elektrophilie des Kohlenstoffes.

Selbst Wasserstoffbrücken, die durch Säuren oder Hydroxygruppenhaltige Lösungsmittel ausgebildet werden, katalysieren die nucleophile Addition. Eine basenkatalysierte Addition ist ebenfalls bekannt: Durch den Einfluß der Base wird ein schwaches Nucleophil H-Y in ein stärkeres Y<sup>-</sup> umgewandelt. Weiterhin ist zu beachten, daß bei Zugabe von Säure die effektive Konzentration des Nucleophils zurückgedrängt werden kann. Aus diesem Grund existiert für jede Additionsreaktion ein optimaler pH-Wert, bei dem die Reaktion am schnellsten verläuft [51, 52]. In Abbildung 3-3 ist der Mechanismus von Addition und Kondensation wiedergegeben.

IR-spektroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß sowohl der Additionsschritt als auch der ebenfalls säurekatalysierte Kondensationsschritt geschwindigkeitsbestimmend sein können. Durch die Zugabe von Säure kann die Nucleophilie des Amins so stark reduziert werden, daß die Addition geschwindigkeitsbestimmend ist. Meistens liegen beim Vermischen der Komponenten aber alkalische Bedingungen vor, die den Kondensationsschritt stärker inhibieren. Die zweiteilige Gesamtreaktion aus Addition und Kondensation muß somit als ganzes betrachtet werden, mit einem Reaktionsgeschwindigkeitsmaximum bei einem bestimmten pH-Wert. Dieser erste Schritt (Addition + Kondensation) der reduktiven Aminierung soll im folgenden als Vorreaktion, das Produkt hieraus als Vorreaktionsprodukt, deklariert werden.

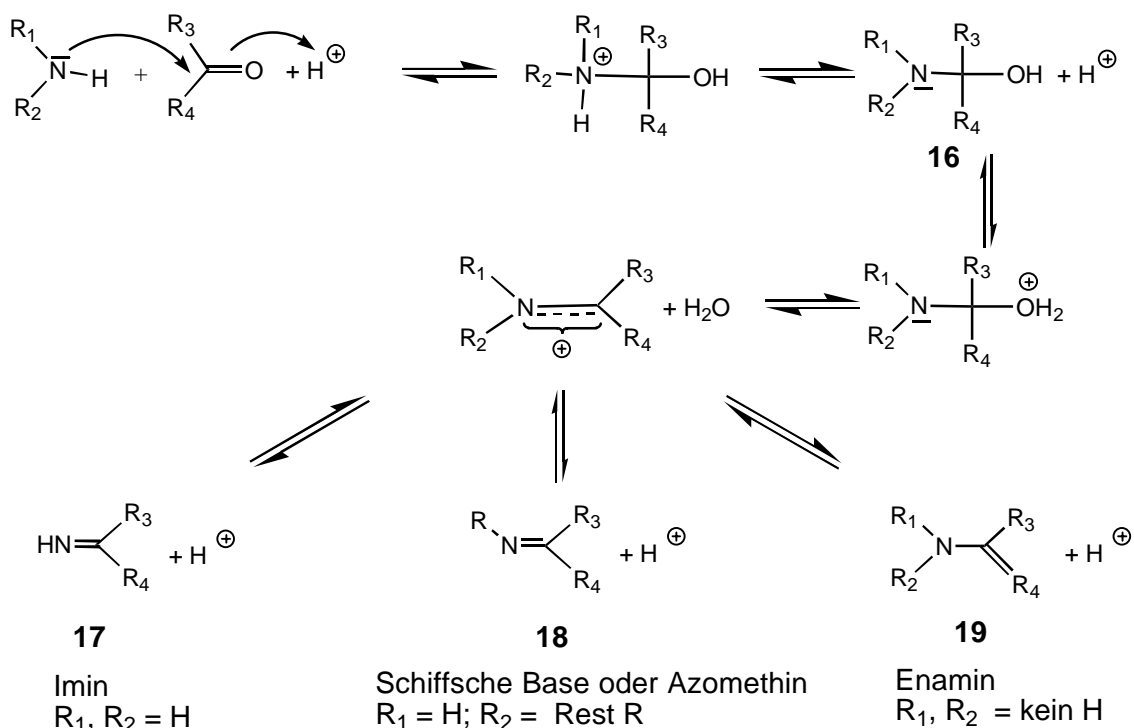


Abb. 3-3: Nucleophile Addition und Kondensation eines Amin- und eines Carbonylderivates.

Je nach verwendeter Carbonylkomponente, entstehen als Vorreaktionsprodukte Imine **17** im Falle des Ammoniak, Schiff'sche Basen **18** im Falle primärer Amine oder Enamine **19** bzw. Aminale im Falle sekundärer Amine mit bzw. ohne  $\alpha$ -ständigem Wasserstoffatom. Diese Produkte sind jedoch häufig instabil bzw. lassen sich nicht isolieren [51].

### 3.1.2 Reduktion

Für den Reduktionsteil der reduktiven Aminierung sind in der Literatur zwei mögliche Reaktionswege bekannt [52]. Zum einen kann das Produktamin **20** aus den Vorreaktionsprodukten **17** – **19** durch Hydrierung, d. h. Anlagerung von Wasserstoff an eine ungesättigte Verbindung, erfolgen, zum anderen ist die Reduktion auch ausgehend von dem Addukt **16**, dem Carbinolamin, durch direkte Hydrogenolyse möglich. Abbildung 3-4 zeigt die beiden möglichen Reaktionswege.

Für sekundäre Amine ist der zweite Reaktionsweg, die Hydrogenolyse, der einzige mögliche, während bei primären Aminen und Ammoniak beide Varianten denkbar sind [52].

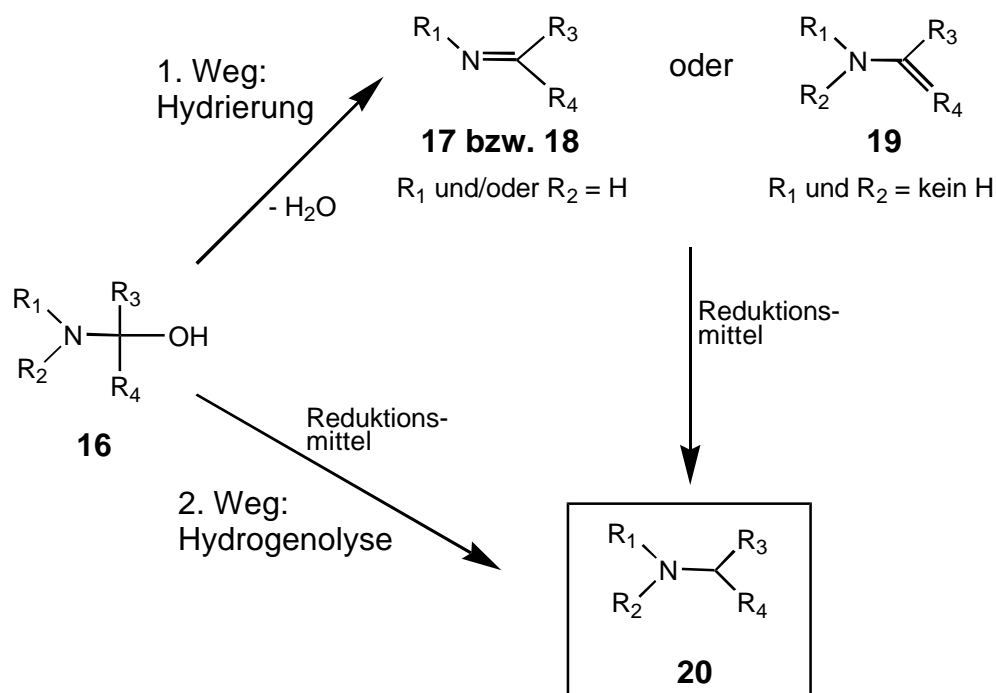


Abb. 3-4: Die Reduktion zum Amin **20** kann ausgehend von dem Addukt der Vorreaktion, dem Carbinolamin **17** - **19**, auf zwei Wegen erfolgen: 1. Dehydratisierung + Hydrierung, 2. Hydrogenolyse.

Freifelder hingegen ist der Meinung, daß Ammoniak und primäre Amine ausschließlich im Hydrierweg reagieren, während sekundäre Amine auf beide Arten zur Reaktion gebracht werden können [53]. In der Literatur häufen sich jedoch die Indizien, die für den Reaktionsweg über die Hydrierung sprechen, ein Beweis für den hydrogenolytischen Weg wurde für primäre Amine bisher jedenfalls nicht gefunden [53 - 57].

Viele geläufige Reduktionsmittel können für diesen Reduktionsschritt verwendet werden. Reduzierende Agenzien wie Zink / Salzsäure, Natriumcyanoborhydrid, Natriumborhydrid, Eisenpentacarbonyl oder alkoholische Kaliumhydroxidlösung werden hierfür oft verwendet, ebenso wie die Reduktion mit Ameisensäure (Wallach-Reaktion) bzw. mit Ameisensäureammoniumsalzen (Leuckart-Reaktion). Am verbreitetsten ist aber die Anwendung von einem heterogenen Hydrierkatalysator, z. B. Pd, Pt, Rh, Ru oder Ni, und Wasserstoff. Wie durch die Hydrierung von cyclischen Alkenen bewiesen werden konnte, muß man sich den Mechanismus der heterogenkatalytischen Hydrierung so vorstellen, daß beide Wasserstoffatome an der gleichen Seite der trigonal planaren Doppelbindung addiert werden. Diese hochgradige cis-Stereoselektivität tritt selbst dann auf, wenn sterisch gehinderte und damit thermodynamisch instabilere Produkte entstehen



[51]. Abbildung 3-5 zeigt die Reduktion einer Dreifachbindung mit Hilfe eines Lindlar-Katalysators ( $\text{Pd}/\text{CaCO}_3/\text{PbO}$ ) zum cis-Produkt [52].

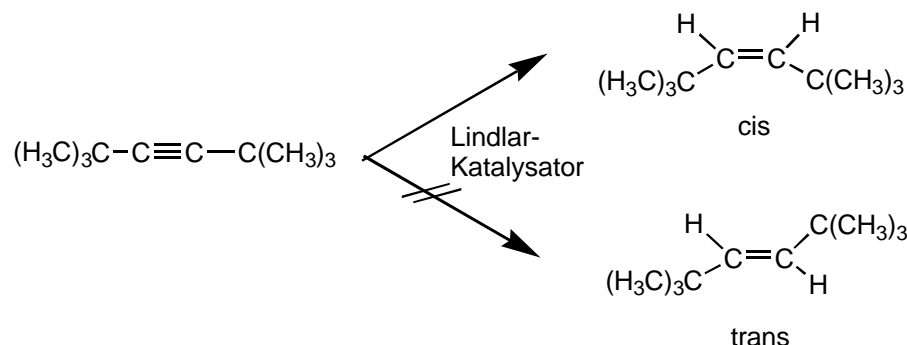


Abb. 3-5: Durch die cis-Selektivität der katalytischen Hydrierung können Alkine selektiv zu cis-Alkenen reduziert werden.

Homogene Hydrierkatalysatoren wie  $\text{RhCl}([\text{C}_6\text{H}_5]_3\text{P})_3$  sind ebenfalls für ihre hervorragende cis-Selektivität bekannt, werden jedoch ausgesprochen selten verwendet.

In der präparativen organischen Chemie wird die reduktive Aminierung meistens in zwei Stufen durchgeführt, um eine hohe Ausbeute mit wenig Nebenprodukten zu erzielen. In der ersten Stufe werden nur die Edukte (Aminderivat und Carbonylkomponente) bei  $10\text{ }^\circ\text{C}$  zur Reaktion gebracht, wodurch verhindert werden soll, daß die Carbonylkomponente schon vor der Aminierung zum Alkohol reduziert wird.

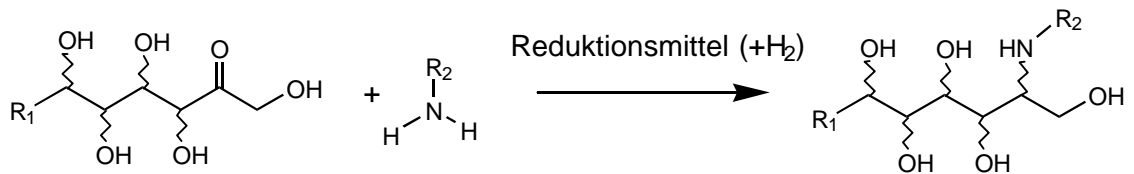
Um Nebenreaktionen wie Mehrfachalkylierungen zu vermeiden, wird die Aminkomponente in bis zu fünffachem Überschuß eingesetzt, lediglich für die Darstellung sekundärer Amine wird ein molares Eduktverhältnis von eins angewendet. Da diese erste Stufe der reduktiven Aminierung in der Regel wesentlich schneller abläuft als die Hydrierstufe, genügen hier schon wenige Minuten Reaktionszeit zum quantitativen Umsatz zum Vorreaktionsprodukt [58, 51, 52].

Die Hydrierstufe wird üblicherweise mit einem Raney-Nickel Katalysator und Wasserstoff in einem Autoklaven bei  $90\text{ }^\circ\text{C}$  und 100 bar Wasserstoffdruck durchgeführt. Für eine Ausbeutevergrößerung sollte die Katalysatormenge vergrößert werden, denn die Hydriergeschwindigkeit der  $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung ist meistens größer als die Bildungsgeschwindigkeit der Nebenprodukte. Durch eine größere Katalysatormenge

wird deshalb das Verhältnis von Amin zu Nebenprodukten, d. h. die selektive Aminbildung, vergrößert [58].

### 3.2 Zucker in der reduktiven Aminierung

Für die reduktive Aminierung wurden Zucker das erste mal 1901 eingesetzt. Maquenne und Roux synthetisierten damals ein Glucamin durch Reduktion von Glucoseoxim mit Natriumamalgam [59]. Von da an schlossen sich viele Arbeiten dieser Thematik an und untersuchten die reduktive Aminierung von Monosacchariden mit Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin sowie Alkylaminen zu den Aminierungsprodukten (allg. Monoaminomonodesoxyalditiole) [60-70]. Nickelkatalysatoren wurden, entweder in geträgerter Form auf Kieselgel oder Aktivkohle oder als Raney-Nickel, seit Beginn der Forschung benutzt, geträgerte Edelmetallkatalysatoren und andere reduktionsaktive Substanzen kamen erst in späterer Zeit zum Einsatz. Eine bedeutende Anwendung der reduktiven Aminierung von Sacchariden ist die Synthese wasserlöslicher Polymere, bei der die erwähnten Aminierungsprodukte als Zwischenprodukte mit vinyischen Kopplungsreagenzien zu Monomerbausteinen umgesetzt und radikalisch polymerisiert werden [71, 72]. Die so hergestellten Monoaminomonodesoxyalditiole weisen jedoch eine relativ geringe Hydrophilie auf und sind somit ungeeignet zur Verwendung im Tensid- und Detergenzienbereich. Es lag daher nahe die reduktive Aminierung auf Disaccharide zu übertragen, die durch ihre höhere Wasserlöslichkeit zu Produkten führen, die bessere Tensideigenschaften besitzen. Die detaillierte Untersuchung dieser Monoaminomonodesoxyalditiole setzte erst seit den 80er Jahren ein [48, 71, 73 - 81]. Da besonders bei den Disacchariden zahlreiche Nebenreaktionen ablaufen, die zu einem unüberschaubaren Produktgemisch führen können, ist die selektive reduktive Aminierung eine große Herausforderung. In Abbildung 3-6 ist schematisch die reduktive Aminierung von Mono- und Disacchariden gezeigt.



R<sub>1</sub>: Hydroxy- oder Saccharidgruppe  
R<sub>2</sub>: Alkylgruppe

Abb. 3-6: Die reduktive Aminierung von Mono- und Disacchariden kann mit unterschiedlichen Aminderivaten durchgeführt werden. Für die Tensidchemie sind Alkylketten mit 10 bis 20 Kohlenstoffatomen geeignet und eine ausreichend hydrophile Kopfgruppe (Disaccharid).

### 3.3 Katalyse in der reduktiven Aminierung

Unter Katalyse versteht man nach Wilhelm Ostwald: „Ein Katalysator ist ein Stoff, der, ohne im Endprodukt einer Reaktion zu erscheinen, deren Geschwindigkeit verändert.“ Ein Katalysator ist jedoch nur in der Lage thermodynamisch mögliche Reaktionen zu beschleunigen, die Verschiebung eines Gleichgewichtes kann mit einem Katalysator nicht erreicht werden, da er sowohl Hin- als auch Rückreaktion gleichermaßen beschleunigt. Andererseits beschleunigt ein Katalysator nicht notwendigerweise alle möglichen Reaktionen einer Reaktionsmischung, sondern es können, bei geschickter Katalysatorauswahl, nur bestimmte Reaktionen katalysiert werden und somit die Selektivität für bestimmte Reaktionsprodukte erhöht werden. Diese selektivitäts- und reaktionsgeschwindigkeitssteigernden Eigenschaften von Katalysatoren sind für die große Bandbreite der Katalysatorverwendung in der chemischen Industrie verantwortlich [82 - 84].

Bei der reduktiven Aminierung wird die Reduktion, das heißt die Hydrierung der Vorreaktionsprodukte, katalysiert. Die große technische Bedeutung der Hydrierung fußt auf der Synthese vieler chemischer Produkte, die über Hydrierstufen verläuft. Die historische Entwicklung der Hydrierkatalysatoren begann mit den Arbeiten von Sabatier und Senderens, die organische Dämpfe und Wasserstoff über reduziertes Nickel leiteten [85]. Weitere Arbeiten mit erhöhtem Wasserstoffpartialdruck und die Herstellung von Platin-Katalysatoren durch Adams und die Synthese aktiver Nickelkatalysatoren durch Raney führten zu immer mehr Anwendungsmöglichkeiten der Hydrierkatalysatoren.

Die Notwendigkeit von Katalysatoren bei der Hydrierung ergibt sich aus einer energetischen Betrachtung: Im Gegensatz zu Ionenreaktionen sind Hydrierungen Molekülreaktionen, die meist relativ langsam ablaufen. Der zur Aktivierung der Moleküle notwendige intramolekulare Bindungsbruch benötigt in homogener Phase sehr viel Energie, d. h. Temperaturen  $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Bei Temperaturen oberhalb von  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  wird jedoch die Rückreaktion, die Dehydrierung, begünstigt. Um das Gleichgewicht schneller auf die Seite der Hydrierprodukte zu verschieben, ist somit ein Katalysator notwendig, der die Aktivierungsenergie herabsetzt.

Die Funktionsweise der Hydrierkatalysatoren läßt sich prinzipiell folgendermaßen verstehen: An der Katalysatoroberfläche werden Wasserstoffmoleküle zu hochaktiven Wasserstoffatomen dissoziiert und chemisorbiert. Diese Wasserstoffatome besitzen eine große Beweglichkeit auf der Katalysatoroberfläche, werden aber Aufgrund der hohen Sorptionsenergie nicht desorbiert. Wird nun die zu hydrierende Substanz neben dem Wasserstoff ebenfalls chemisorbiert, kann die Hydrierung ablaufen. Die Kenntnisse über das Chemisorptionsgeschehen an der Katalysatoroberfläche sind jedoch meist so unzureichend, daß die optimalen Reaktionsbedingungen für selektive Hydrierungen nur durch Empirie ermittelt werden können [86, 87].

In der vorliegenden Arbeit sind die Katalyse und die verwendeten Katalysatoren von größter Bedeutung, da gezeigt werden konnte, daß bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin eine fortschreitende Desaktivierung des bislang verwendeten Raney-Nickel-Katalysators auftritt und ein wirtschaftlicher Einsatz dieses Reaktionsweges aufgrund dieser Problematik so nicht möglich ist.

### **3.3.1 Hydrierkatalysatoren**

Die Auswahl eines Katalysators für eine bestimmte Reaktion wird in der Regel immer noch durch Empirie, die sich auf Experimente oder Analogien stützt, getroffen. Daher wurden besonders in der jüngsten Vergangenheit zahlreiche Arbeiten, die zu einem besseren Verständnis der komplexen Vorgänge am Katalysator geführt haben, durchgeführt. Die chemische Kinetik, die Stoff- und Wärmetransporteinflüsse und ihr Einfluß auf die Katalysatorperformance sind heutzutage meist bekannt, die exakte

Wirkungsweise und damit die Möglichkeit zur gezielten Synthese geeigneter Katalysatoren ist jedoch meist nicht oder nur unvollständig verstanden. Ein Katalysatorscreening, d. h. das Testen von potentiell geeigneten Katalysatoren, ist deshalb noch immer das Standardverfahren in der Katalysatorentwicklung.

Hydrierkatalysatoren lassen sich in zwei Kategorien einteilen:

*Heterogene Katalysatoren* sind Feststoffe, die nicht in der Phase der Reaktanten vorliegen und haben bei weitem den größten Anteil unter den Hydrierkatalysatoren.

*Homogene Katalysatoren* sind in einem flüssigen Medium gelöst, sie sind somit in einer Phase mit den Reaktanten.

Beide Domänen der Katalyse erfahren in neuartigen trägerfixierten Organometall-Katalysatoren eine Annäherung. Das Ruhrchemie / Rhône Poulenc-Verfahren zur Butyraldehyd-Herstellung verwendet z. B. einen Katalysator, der an einen mobilen Träger, nämlich Wasser, fixiert ist [88].

### 3.3.1.1 Homogene Hydrierkatalysatoren

Homogene Hydrierkatalysatoren werden in der chemischen Industrie nur relativ selten verwendet, da besonders die schwierige Separation und Rezyklisierung dieser Katalysatoren gesonderte Abtrennstufen in einem Verfahren erforderlich machen, um eine Produktkontamination und einen Katalysatorverlust zu verhindern. Falls ein gleichwertiger heterogener Katalysator zur Verfügung steht, wird dieser bevorzugt. Die geringe Verbreitung homogener Katalysatoren wird durch lediglich 20 technische homogenkatalytische Prozesse, die 1981 in Betrieb waren, verdeutlicht [89]. Es gibt dennoch eine Reihe von Anwendungen, bei denen die heterogene Katalyse versagt [87, 90, 91]. Eine der elegantesten Anwendungen homogener Hydrierkatalysatoren ist die Synthese von L-Dopa, einer chiralen Aminosäure, die zur Behandlung der Parkinsonschen Krankheit verwendet wird. Die nahezu quantitative Ausbeute des gewünschten Enantiomeren wird durch eine asymmetrische Hydrierung eines prochiralen Olefinprecursors mit einem Wilkinson-Katalysator (Rhodium-Komplex-Katalysator mit chiralen Liganden) erzielt [83, 92, 93].

Für die reduktive Aminierung mit homogenen Katalysatoren konnten seit Beginn der Forschung, 1974, keine mit heterogenen Katalysatoren konkurrierenden Ergebnisse erzielt werden [94]. Besonders bezüglich der Aktivität gerieten homogene Katalysatoren ins Hintertreffen. Hohe Wasserstoffdrücke, Katalysatormengen und Reaktionszeiten von mehreren Tagen sind für eine technische Umsetzung prohibitiv [94, 95]. Die Katalysatorsysteme, die dabei verwendet wurden, waren hauptsächlich modifizierte Wilkinson-Katalysatoren [96 - 99] und Komplexe mit Palladium, Platin, Cobalt und Ruthenium.

### 3.3.1.2 Heterogene Hydrierkatalysatoren

Heterogene Katalysatoren werden aufgrund der im vorigen Abschnitt beschriebenen Problematik weitaus häufiger verwendet. Diese Katalysatoren bestehen typischerweise entweder aus einem porösen Material (Trägerfreie Katalysatoren) oder einem porösen Träger, der mit einer aktiven Komponente versetzt wird (Trägerkatalysator). Dieser Aufbau von heterogenen Katalysatoren bringt zahlreiche Vor- aber auch Nachteile mit sich [100]:

Ohne den Einfluß von Stoff- und Wärmetransporteffekten ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zur aktiven, den Reaktanten ausgesetzten Oberfläche pro Volumen oder Masse des Katalysators. Durch kleine Partikel ist es möglich eine große Oberfläche zu erzielen, allerdings können dann auch Probleme wie Druckverlust in der Katalysatorschüttung und Handling (Abtrennung) in Slurry-Reaktoren auftreten. Um trotzdem eine große katalytisch aktive Oberfläche zu erzeugen, werden poröse Materialien verwendet, die sich nach dem Porendurchmesser einteilen lassen:

Makroporen: > 50 nm

Mesoporen: 2 - 50 nm

Mikroporen: < 2 nm

In Tabelle 3-1 sind für einige typische Katalysatorträger Oberflächen und mittlere Porendurchmesser angegeben.

Tab. 3-1: Oberflächen und mittlere Porendurchmesser einiger typischer Katalysatorträgermaterialien [100 - 102].

Katalysator	Oberfläche in $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	mittl. Porendurchmesser in nm
Aktivkohle	500 - 1500	1 - 2
Silicagel	200 - 700	1,5 - 10
Aluminiumoxid (Grace low)	215	15
Siliziumdioxid (XPW 500)	80	100
Fe (Ammoniak-Katalysator)	4 - 13	20 - 100

Zu kleine Poren forcieren jedoch eine Stoff- und Wärmetransportlimitierung, die zu ungünstigen Produktausbeuten und zum Sintern des Katalysators (vgl. Kapitel 3.3.5.2) führen kann. Aus diesem Grund werden Katalysatoroberflächen über  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  vermieden. Besonders für Katalysatoren mit hochwertigen und teuren Edelmetallen ist es erwünscht, mit wenig Metall eine möglichst hohe Leistung zu erreichen. Hierbei sind besonders die hochporösen Träger gefragt, auf deren Oberfläche die Edelmetalle aufgebracht und dadurch effektiv genutzt werden können. Die Charakterisierung dieser Katalysatoren kann durch den Dispersionsgrad erfolgen, der definiert ist als das Verhältnis von Stoffmenge der aktiven Komponente auf der Oberfläche zu Gesamtstoffmenge der aktiven Komponente.

Die Form von heterogenen Katalysatoren lässt sich in zwei Gruppen einteilen: Katalysatoren für *Festbettbetrieb* ( $> 1 \text{ mm}$ ), bei dem der Katalysator fixiert ist und das Reaktionsmedium ihn umströmt. *Suspensions- oder Slurry-Betrieb* ( $< 1 \text{ mm}$ ), bei dem sehr kleine Katalysatorpartikel durch das Reaktionsmedium suspendiert werden. Wie Tabelle 3-2 zeigt, kann allerdings auch noch zwischen Typen und Produktionsmethoden unterscheiden [100].

Tab. 3-2: Übliche Katalysatorformen.

Typ	Herstellung	Form	Größe	Verwendung
Pellets	Hochdruckpresse	zylinderförmige Ringe	2 - 10 mm	Katalysatorpackungen
Extrudate	Pressen durch Löcher	verschiedene Formen mit unterschiedlicher Länge	> 1 mm	Katalysatorpackungen
Granulate	Zerkleinern bzw. Granulieren	kugelförmig, unregelmäßig	1 - 20 mm	Katalysatorpackungen, Wirbelschicht
Flocken	Pulver in einem Wachsträger	unregelmäßig		Flüssigphasenreaktor
Pulver	Sprühtrocknen von Hydrogel		20 - 300 $\mu\text{m}$ 75 - 200 $\mu\text{m}$	Wirbelschicht Suspensionsrkt.

Form und Korngröße der Katalysatoren hängen vom Hydrierproblem und vom angewandten Verfahren ab. Die Größe von Festbett-Formkörpern wird durch die zulässige Relation von aktiver zu gesamter Oberfläche bestimmt sowie von den mechanischen Eigenschaften. Für Flüssigphasenreaktionen kann man generell sagen, daß eher kleinere Katalysatorpartikel verwendet werden, da die Diffusionsgeschwindigkeit hier wesentlich kleiner ist, als in Gasen. In Festbett- sowie Rohrbündelreaktoren werden die Katalysatoren als Pillen, Stränge, Kugeln, Lochpillen, Hohlstränge der Abmessungen 3 x 3 bis 20 x 20 mm eingesetzt. In Suspensionsreaktoren sind kleine Partikel besser in der Suspension zu halten, allerdings gestaltet sich auch ihre Abtrennung von der Reaktionslösung schwieriger. Die Katalysatoren werden hier als kugelförmige Teilchen mit 50 bis 200  $\mu\text{m}$  Durchmesser und hoher Abriebfestigkeit eingesetzt [103, 104]. In Abbildung 3-7 ist eine Auswahl verschiedener Katalysatorformen dargestellt.





Abb. 3-7: Technische heterogene Katalysatoren in verschiedenen Formen.

Für industrielle Katalysatoren ergeben sich einige notwendige Einsatzkriterien aus den zu realisierenden Raum-Zeit-Ausbeuten:

1. Die Katalysatoraktivität sollte auf die Wärmetransportprozesse im Reaktor abgestimmt sein. Eine sehr hohe Aktivität kann bei stark exothermen Reaktionen zu einem lokalen Überhitzen und damit zu Katalysatorschäden führen.
2. Der Katalysator muß eine hohe Selektivität besitzen.
3. Die Lebensdauer (Aktivitäts- und Selektivitätsstabilität) sollte möglichst groß sein. Bei industriellen Prozessen muß die Lebensdauer aus ökonomischen Gründen mindestens drei bis vier Monate betragen, normalerweise werden Standzeiten von zwei bis vier Jahren gefordert.
4. Der Katalysator sollte möglichst regenerierbar sein.

In der Tabelle 3-3 sind noch einmal zusammenfassend die Vor- und Nachteile von homogenen und heterogenen Katalysatortypen aufgezeigt.

Tab. 3-3: Die Vor- und Nachteile der homogenen und heterogenen Katalyse [88].

	homogen	heterogen
Aktivität (bzgl. Metallgehalt)	hoch	variabel
Selektivität	hoch	variabel
Reaktionsbedingungen	mild	scharf
Standzeiten	variabel	hoch
Empfindlichkeit gegen Katalysatorgifte	gering	hoch
Diffusionsprobleme	keine	oft gravierend
Katalysator-Rückführung	aufwendig	problemlos
Variation sterischer und elektronischer Eigenschaften	leicht möglich	variabel
Mechanistisches Verständnis	modellhaft und unter Realbedingungen nachvollziehbar	sehr schwierig

### 3.3.2 Katalysatorherstellung

Zur Katalysatorpräparation können sehr viele Materialien verwendet werden. Diese Katalysatorbestandteile sind in drei Gruppen eingeteilt [100]:

1. *Die aktive Komponente:* Sie ist hauptsächlich für die katalytische Aktivität verantwortlich und ist ein Metall, Halbleiter oder Isolator. Diese Einteilung nach Leitfähigkeit läßt jedoch keinen Rückschluß auf die katalytische Aktivität oder die Eigenschaften zu.
2. *Der Träger:* Als Katalysatorträger werden poröse Feststoffe mit großen Oberflächen bevorzugt, die für die Aufbringung der aktiven Komponente viel Platz bringen. Der Träger ist außerdem verantwortlich für die Form und die mechanische Festigkeit des Katalysators und besitzt oftmals auch synergistische katalytische Effekte.
3. *Die Promotoren:* Verbindungen, die dem Katalysator zugesetzt werden, um seine physikalische oder chemische Funktionalität zu verbessern. Vergleichbar mit den Gewürzen beim Kochen, werden Promotoren in sehr kleinen Mengen während oder nach der Präparation zugesetzt und geben dem Katalysator die Feinabstimmung.

### 3.3.2.1 Aktive Komponenten

Als aktive Komponenten für Hydrierungen und Dehydrierungen (Redox-Reaktionen) werden Feststoffe verwendet, die selbst Redox-Systeme darstellen, also Metalle und Halbleiter. Die Gemeinsamkeiten dieser Festkörper sind einige physikalisch-chemische Eigenschaften, die sich aus dem Vorhandensein beweglicher Elektronen erklären: elektrische Leitfähigkeit, Färbung (Lichtabsorption), thermoelektrische Emission und der äußere Photoeffekt. Halbleiter sind bei der reduktiven Aminierung als Katalysatoren nur von untergeordnetem Interesse. Von allen Halbleitern haben lediglich die Oxide, Sulfide und einige Chloride in der Katalyse praktische Bedeutung. Unter reduzierenden Bedingungen sind Oxide der 6. Gruppe des Periodensystems ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_{3-x}$ ,  $\text{WO}_{3-x}$ ) am aktivsten, wobei leicht reduzierbare Halbleiteroxide wie  $\text{NiO}$  und  $\text{Co}_3\text{O}_4$  unter hydrierenden Bedingungen nur in Gegenwart von Wasserdampf beständig sind. Aufgrund der geringen technischen Bedeutung von Halbleiterkatalysatoren bei Hydrierungen, soll diese Gruppe hier nicht näher behandelt werden [84, 105 - 107].

Prinzipiell können praktisch alle Metalle Wasserstoff aktivieren. Unter reduzierenden Bedingungen lassen sich jedoch nur die Metalle in der Technik nutzen, die leicht reduzierbar sind:

*Übergangsmetalle:* Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Re, Os, Ir, Pt,

*Nicht-Übergangsmetalle:* As, Se, Cd, Sn, Sb, Te, Pb, Bi.

Bei vielen technischen Prozessen ist jedoch Wasserdampf in der Gasphase enthalten, so daß die sich Zahl der Metalle, die im Dauerbetrieb unoxidiert bleibt, noch weiter verringert. Im allgemeinen nimmt die Aktivität der Metalle für Redox-Reaktionen von links nach rechts im Periodensystem bis zur VIII. Gruppe zu und fällt dann wieder ab. Die Aktivität für Hydrierreaktionen kann mit der Adsorptionsbindungsstärke der Reaktanten korreliert werden, die bei Metallen der VIII. Gruppe ideal, bei den Gruppen V A und VI A (Ta, Cr, Mo, Wo) zu stark und bei Gruppe I B (Cu, Ag, Au) zu schwach ist [108]. Die Verwendung von Nickel-Katalysatoren wird aus finanziellen Gründen oft den Edelmetallkatalysatoren der VIII. Gruppe vorgezogen, wenn keine besonderen Anforderungen an Temperaturbeständigkeit und Selektivität gestellt werden. Die ausgeprägte Eignung der Edelmetalle als Katalysatorbasis für heterogen katalysierte

Hydrierungen beruht auf ihren besonderen physikalischen und chemischen Eigenschaften. So ist der hohe Schmelzpunkt der Platinmetalle der Grund für eine geringe Neigung zur Rekristallisation, die bei heterogenen Katalysatoren auf Basis anderer Metalle (Cu, Ni, Co) häufig die Ursache zu geringer Standzeiten bei thermischer Belastung ist. Weiterhin ist die hohe chemische Beständigkeit, besonders gegen Oxidation und Korrosion von großer Bedeutung [103].

### **3.3.2.2 Katalysatorträger**

Die meisten Edelmetallkatalysatoren sind geträgerte Katalysatoren, bei denen die aktive Komponente auf der Trägeroberfläche aufgebracht wird. Durch diese hohe Dispersität der aktiven Komponente wird eine wesentliche Kostensenkung erreicht. Häufig verwendete Trägermaterialien sind:

Aktivkohle, Siliziumdioxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, Titandioxid, Magnesiumoxid, Silikate.

Die Anforderungen, die an Katalysatorträger gestellt werden sind abhängig von der Chemie, physikalisch-chemischen Eigenschaften, dem Reaktordesign und der mechanischen Beanspruchung. Typische Forderungen an einen Träger sind [84, 109]:

- Eine definierte chemische Zusammensetzung, um u. a. Promotoren gezielt aufbringen zu können,
- eine hohe Temperaturstabilität und Resistenz gegen Sintern,
- eine definierte Oberfläche,
- gute mechanische Eigenschaften (Abriebfestigkeit) und
- eine entsprechende Porosität, Porenverteilung und Porenvolumen.

### **3.3.2.3 Promotoren**

Obwohl Promotoren nur in sehr geringen Mengen einem Katalysator zugesetzt werden, beeinflussen sie doch oftmals die physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr deutlich. Die Funktionsweise von Promotoren ist meist nicht vollständig verstanden, so daß ihr Zusatz oft auf Spekulationen und Empirie basiert. Von der Firma Chevron wurde herausgefunden, daß die schlechte Performance des beim Naphtha-Reforming

verwendeten Platin-Rhenium-Katalysators nach längerer Betriebszeit zunehmend besser wurde. Als Erklärung hierfür wird vermutet, daß der im Feed-Gas in Spuren enthaltene Schwefel, der normalerweise als Katalysatorgift bekannt ist, die Platin-Rhenium-Agglomerate auflöst und somit zu einer schnelleren Hydrogenolyse der Feed-Moleküle führt [110, 111]. Die Wirksamkeit von Promotoren ist stark von ihrer Konzentration abhängig und kann sich sogar umkehren, wodurch aus dem Promoter ein Katalysatorgift wird. Einige Effekte, die Promotoren auf die Aktivität von Katalysatoren ausüben, sind nachfolgend aufgeführt [110,112]:

- Sie können die Bindungsenergie bzw. die Struktur von aktiven Zentren verändern,
- sie können die Geschwindigkeiten von Parallel- bzw. Konsekutivreaktionen *unterschiedlich* beeinflussen (Selektivitätsänderung),
- sie können eine Stabilitätserhöhung der aktiven Phase durch Verhindern von Sintervorgängen hervorrufen (Änderung von Porengrößen, Porengrößenverteilung, spezifischer Oberfläche).

Beispiele für bekannte Promotoren sind z. B. bei der Ammoniak-Synthese  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{K}_2\text{O}$ . Während  $\text{K}_2\text{O}$  die Bindungsenergie zwischen Eisen und Stickstoff herabsetzt, wird dem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine präventive Wirkung auf die ansonsten schnelle Sinterung des metallischen Eisens zugeschrieben [111, 113].

#### 3.3.2.4 Einteilung von Katalysatoren und deren Präparation

Eine sehr gute Definition der Katalysatorpräparation wurde von Richardson gegeben [114]:

*Katalysatorpräparation ist das Geheimnis, um eine gewünschte Aktivität, Selektivität und Lebensdauer zu erzielen.*

Diese Definition verdeutlicht, daß die Katalysatorherstellung von der Industrie nicht oder nur in Form von Patenten veröffentlicht wird, da sie von größter wirtschaftlicher Bedeutung ist.

Nach Aufbau und Herstellungsweise kann man Katalysatoren prinzipiell in drei Gruppen einteilen:

Fällungskatalysatoren, Tränkkatalysatoren und Skelettkatalysatoren [104, 83, 90, 100, 84, 82].

Bei den *Fällungskatalysatoren* wird die aktive Komponente des Katalysators aus zwei oder mehreren Komponenten in wäßriger Salzlösung in Form ihrer Hydroxide oder Carbonate gefällt. Dabei entsteht eine amorphe oder kristalline Ausfällung, die anschließend salzfrei gewaschen wird und dann wie in Abbildung 3-8 gezeigt, getrocknet, geformt, calziniert und aktiviert wird.

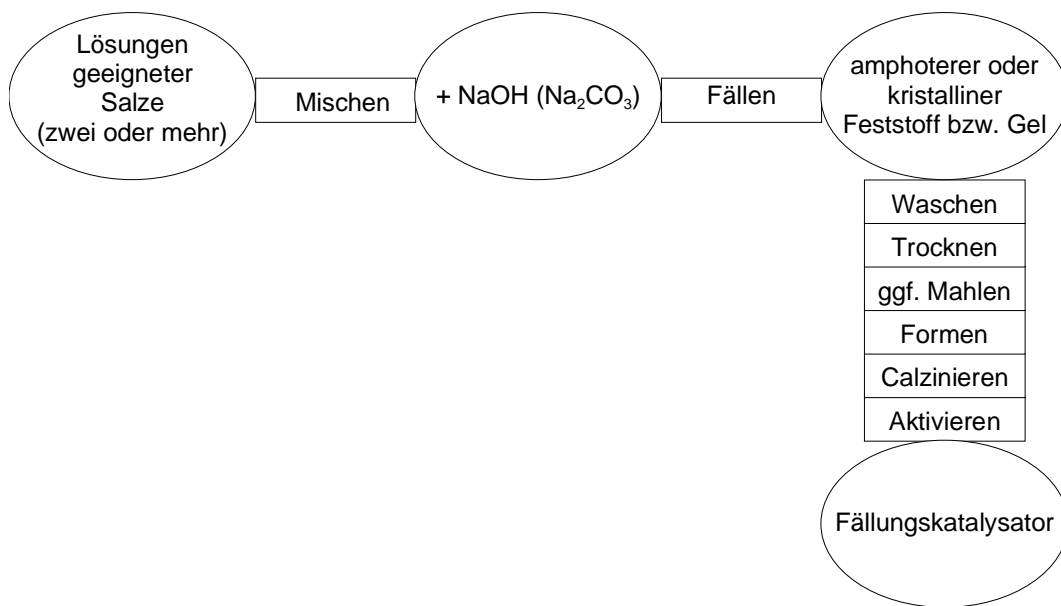


Abb. 3-8: Verfahrensschritte zur Herstellung eines Fällungskatalysators.

Die Herstellbedingungen sind verantwortlich für eine Reihe wichtiger Katalysatoreigenschaften wie Kristallinität, Partikelgröße, Porosität, Oberfläche, Porenvolumen und Zusammensetzung. Auch die Formgebung des Katalysators ist von außerordentlicher Bedeutung, speziell für die mechanische Festigkeit, da beim Einfüllen eines Katalysators in einen Reaktor Fallhöhen bis zu 10 Meter auftreten können und die Katalysatorpartikel dabei nicht zerstört werden dürfen. Besonders Katalysatoren, deren Aktivkomponente billig ist, werden auf diese Weise hergestellt. Ein Vorteil der Fällungskatalysatoren ist besonders die homogene Verteilung der Katalysator-komponenten, die durch andere Präparationsweisen nicht so gut erreicht werden kann. Typische Beispiele für auf diese Weise hergestellte Vollkatalysatoren sind Eisenoxid-Katalysatoren für die CO-Hochtemperaturkonvertierung (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Zusätzen von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), und für die Dehydrierung von Ethylbenzol zu Styrol mit Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Kontakten.

Katalysatoren mit teuren Aktivkomponenten (z.B. Edelmetallkatalysatoren) werden generell als *Trägerkatalysatoren* hergestellt und technisch eingesetzt. Der Hauptzweck bei der Verwendung von Trägern liegt in einer optimalen Dispersion der Aktivkomponente und der Stabilisierung gegen Sintern. Die bekannteste Herstellmethode ist dabei das Tränken (Imprägnieren) von porösen Trägermaterialien (z. B. Aktivkohle, Aluminiumoxid, Kieselgel) mit Lösungen von Aktivkomponenten, jedoch sind auch andere Methoden, wie das Besprühen des Trägers mit Aktivkomponentenlösung (Dragieren) oder der Ionentausch des Trägers mit der Aktivkomponente, bekannt. Der Katalysatorträger wird beim Tränken aus überstehender Lösung unter definierten Bedingungen (Konzentration, Vermischung, Temperatur, Zeit) in die Aktivkomponentenlösung getaucht, bevor er getrocknet und calzinert wird. Dabei werden die Aktivkomponenten zunächst in die Oxide überführt, bevor die Reduktion zum Metall erfolgt. In Abbildung 3-9 sind die Präparationsschritte für Tränkkatalysatoren dargestellt.

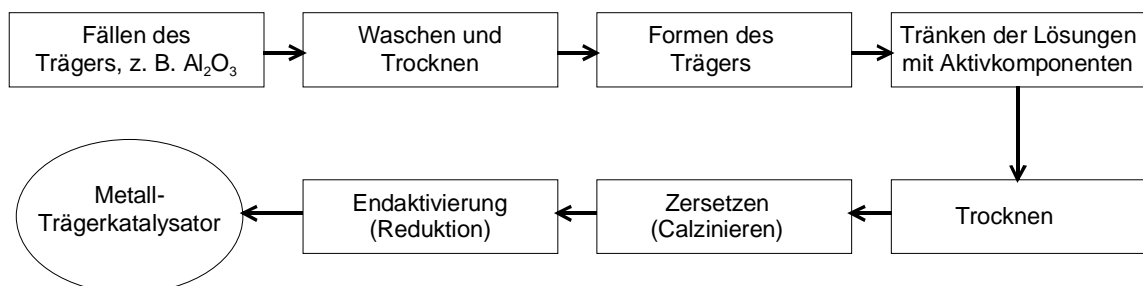


Abb. 3-9: Die Herstellung von Metall-Trägerkatalysatoren durch Tränken mit der Aktivkomponente.

Im Vergleich zu Fällungskatalysatoren besitzen Tränkkatalysatoren Vorteile, da ihre Porenstruktur und spezifische Oberfläche hauptsächlich vom verwendeten Trägermaterial abhängt, welches für nahezu alle Bereiche und Anforderungen vorhanden ist. Auf diese Weise lassen sich die Katalysatoren maßscheiden. Die Verteilung der Aktivkomponente und ihre Kristallitgröße ist meist in weiten Grenzen variabel. So lässt sich z. B. durch Mehrfachimprägnierung die Dispersität verbessern und mit einem niedrigeren Metallgehalt eine größere Aktivität erzielen. Katalysatoren für schnelle Reaktionen können maßgeschneidert werden, indem nur die oberflächennahen Bereiche imprägniert werden. Für abriebkritische Katalysatoren bietet hingegen eine Imprägnierung, die

äußeren Bereiche gezielt ausläßt Vorteile. Abbildung 3-10 verdeutlicht die makroskopische Metallverteilung im Träger [115].

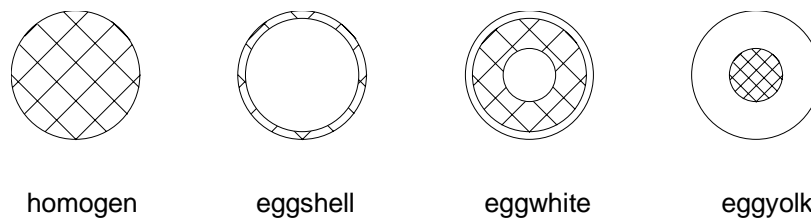
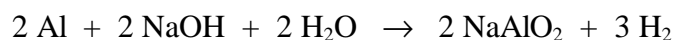


Abb. 3-10: Die vier Hauptkategorien der makroskopischen Verteilung der Aktivkomponente im Trägermaterial.

Typische Beispiele für technische Tränkkatalysatoren sind: Ethylenoxid-Katalysatoren (Silber auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Katalysatoren im Primärreformer der Ammoniak-Synthese (Nickel auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Vinylchloridsynthese-Katalysatoren ( $\text{HgCl}_2$  auf Aktivkohle).

*Skelettkatalysatoren* besitzen, wie der Name schon sagt, eine skelett- bzw. schwammartige Struktur, die beim Auslaugen der unedleren Komponente einer Legierung mit Basen oder Säuren entsteht. Als Skelettmetalle werden fast ausschließlich Metalle der ersten und der achten Nebengruppe (Eisen, Cobalt, Nickel, Kupfer und Silber) verwendet, als Legierungskomponente werden Aluminium, Silizium, Zink und Magnesium verwendet. Bedeutendster Vertreter dieser Gruppe ist der von M. Raney 1926 patentierte und nach ihm benannte Raney-Nickel®-Katalysator<sup>1</sup> mit einem Massenanteil von 50 % Nickel bzw. Aluminium [116, 117]. Die Legierung wird mit einer 20 – 40 %-igen NatronlaugeLösung nach folgender Reaktionsgleichung zersetzt:



Der dabei entstehende Raney-Nickel-Katalysator enthält neben 97 % Nickel noch 4 - 8 % metallisches Aluminium, 0,3 - 0,5 % Aluminiumoxid und 1 - 2 % im Metall gelösten Wasserstoff. Abbildung 3-11 zeigt schematisch die Herstellung von Skelettkatalysatoren.

<sup>1</sup> M. Raney verkaufte 1963 seine Firma an W. R. Grace & Co. Seitdem sind Raney-Katalysatoren ein eingetragenes Warenzeichen und nur solche Katalysatoren der Firma Grace dürfen als Raney-Katalysatoren bezeichnet werden [90].



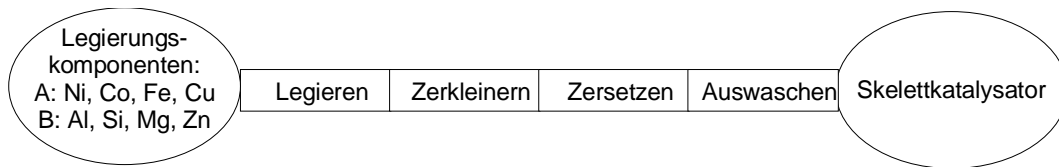


Abb. 3-11: Die Herstellungsschritte für Skelett-Katalysatoren.

Die katalytische Aktivität der Skelett-Katalysatoren hängt zum einen von der Art der Legierung und zum anderen von den Herstellbedingungen (Art und Konzentration des Elutionsmittels, Temperatur, Zeit, pH-Wert) ab. Für einen hochaktiven Katalysator ist es z. B. wichtig die unedlere Legierungskomponente nur teilweise herauszulösen. Die Vorteile der Skelettkatalysatoren sind ihre relativ hohe Aktivität aufgrund der großen spezifischen Oberflächen von bis zu 100 m<sup>2</sup>/g, niedrige Herstellkosten bezogen auf die aktive Komponente, gute Widerstandsfähigkeit gegen Katalysatorgifte und die Lagerung in ihrer aktiven Form (keine Vorreduktion notwendig). Weit verbreitet sind auch dotierte Skelett-Katalysatoren, die sich oft durch eine noch höhere Aktivität auszeichnen [120]. Als metallische Promotoren kommen bevorzugt Mo, Cr, Fe, Cu und Co mit Massenanteilen von 1,5 bis 6 % zum Einsatz. Industrielle Anwendungen von Nickel-Skelett-Katalysatoren sind zahlreiche Hydriereaktionen, z. B. zur Synthese von Isopropylamin, Sorbitol, Cyclohexan und Cyclohexanol.

### 3.3.5 Katalysatordesaktivierung und -regenerierung

#### 3.3.5.1 Der Lebenszyklus eines Katalysators

Jeder Katalysator besitzt einen unterschiedlich langen Lebenszyklus, der von unzähligen Parametern abhängig ist. Beginnend mit der Präparation, durchläuft ein Katalysator während seiner Lebensdauer teilweise mehrmals die im folgenden beschriebenen Abschnitte und endet mit seiner Entsorgung [90].

#### I Präparation

Wie die zahlreichen Veröffentlichungen zum Thema Katalysatorpräparation belegen, ist die Katalysatorherstellung noch immer von zentraler Bedeutung. Die Hauptprobleme bei der Präparation sind die Parameter und Variablen, die zur Ausbildung des Katalysators, bzw. seiner Textur verantwortlich sind. Besonders die reproduzierbare Herstellung von

Katalysatoren kann durch den Einfluß von geringen Verunreinigungen oder minimalen Abweichungen von der Präparationsvorschrift erschwert werden. Zur Herstellung eines technisch verwendbaren Katalysators müssen viele Fragen geklärt werden: Das Reaktordesign, Größe, Durchmesser und Höhe der Katalysatorschüttung, Katalysatorbelastung, Reinheit der Edukte und die Temperaturkontrolle.

Aber auch an das Handling des Katalysators werden die Herstellung betreffende Anforderungen gestellt. So ist eine definierte mechanische- und Abriebfestigkeit ebenso erforderlich wie eine geeignete Form und Größe der Katalysatorpartikel. Eine ökonomische Katalysatorpräparation ist erst nach Kenntnis und Kontrolle dieser Parameter möglich.

## **II Aktivierung**

In den meisten Fällen muß ein Katalysator vor seiner Verwendung aktiviert werden. In der Regel wird diese Aktivierung In-situ im Reaktor durchgeführt und besteht oft aus einer Entfernung von Sauerstoff unter reduzierenden Bedingungen. Bei diesem Aktivierungsvorgang gibt es aber wiederum zahlreiche Parameter (Temperaturkontrolle, Zeit, Konzentrationen), die für die spätere Katalysatoraktivität von Bedeutung sind und außerdem auf die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators einen Einfluß nehmen können. Zur exakten Spezifikation eines Katalysators gehört somit nicht nur der Katalysatorhersteller, Typ und Präparationsweise, sondern auch eine genaue Beschreibung des Aktivierungsprozesses.

## **III Rekonstruktion**

Durch den Einsatz des aktivierten Katalysators treten langsame Veränderungen der Oberflächenstruktur und der Zusammensetzung auf. Diese Strukturänderungen können einen negativen oder positiven Effekt auf die Katalysatoraktivität ausüben und zur Aktivitätssteigerung oder Desaktivierung während dieser Periode, die auch als Einfahrzeit oder Formierungsphase bezeichnet wird, führen. Ein Beispiel für eine Aktivitätssteigerung während dieser Formierungsphase ist bei der Ammoniak-Synthese gegeben. Nach dem Start des Reaktors mit einem neuen Katalysator kann es Monate dauern, bevor ein stationärer Zustand erreicht wird, da während dieser Zeit

kontinuierlich geringe Mengen Sauerstoff aus dem Inneren der Eisenpartikel an die Oberfläche diffundieren und dort die katalytische Reaktion inhibieren.

#### **IV Desaktivierung**

Eine Katalysatordesaktivierung tritt mehr oder weniger schnell bei jedem Katalysator auf. Im Fall der Ammoniak-Synthese bleibt die Aktivität über mehrere Jahre nahezu konstant, bei dem FCC-Verfahren (Fluid Catalytic Cracking) nimmt die Aktivität schon nach einigen Sekunden signifikant ab. Durch eine kontinuierliche Regenerierung des Katalysators kann jedoch auch hier eine befriedigende Standzeit des Katalysators erreicht werden. Für die Katalysatordesaktivierung sind einige Vorgänge verantwortlich, die im folgenden Kapitel genauer betrachtet werden.

#### **V Regenerierung**

Wenn der Katalysator z. B. durch Ablagerung von Koks reversibel deaktiviert wird, ist eine Regenerierung möglich. Die Kokechicht wird in der Regel abgebrannt und der Katalysator erhält seine Anfangsaktivität zum größten Teil zurück. Die hohen Temperaturen bei der Regenerierung können jedoch zur Folge haben, daß die Katalysatortextur verändert wird und die Aktivität geringer ist, als bei einem unbenutzten Katalysator. Trägerkatalysatoren zeigen während der Regenerierung oft die Neigung zum zusammenwachsen der feindispers verteilten Metallzentren (Sintern) und somit zu einer Verkleinerung der aktiven Oberfläche. Eine erfolgreiche Reaktivierung ist oftmals der Schlüssel zum Erfolg in einem heterogen katalysierten Verfahren und maßgeblich für dessen Rentabilität verantwortlich.

#### **VI Lebensende**

Wenn eine ausreichende Katalysatoraktivität durch Regenerierung nicht mehr herzustellen ist oder eine Regenerierung prinzipiell nicht möglich ist, so muß der Katalysator entsorgt oder aufgearbeitet werden. Wertvolle Komponenten können durch geeignete Verfahren wiedergewonnen werden, z. B. kann durch Verbrennung der Aktivkohle von aktivkohlegetragerte Edelmetallkatalysatoren das Metall zurückgewonnen und einer erneuten Katalysatorpräparation zugeführt werden [132, 133]. Falls sich eine Rückgewinnung aus ökonomischen Gründen verbietet, muß der Katalysator umweltfreundlich entsorgt werden.

### 3.3.5.2 Katalysatordeaktivierung

Alle Katalysatoren in technischen Reaktoren altern während ihrer Betriebszeit. Dieser Aktivitäts- und Selektivitätsverlust kann verschieden schnell vor sich gehen und wird durch physikalische und chemische Einwirkungen auf den Katalysator, die besonders von den Betriebsbedingungen beeinflusst werden, hervorgerufen. Eine lange Katalysatorstandzeit mit gleichbleibend hoher Aktivität ist in der industriellen Praxis von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Prinzipiell lassen sich alle Ursachen der Katalysatordeaktivierung in zwei Gruppen einteilen, die sich noch in weitere Untergruppen aufspalten:

- Blockierung der katalytisch aktiven Zentren.
- Verlust von katalytisch aktiven Zentren durch chemische, thermische oder mechanische Prozesse.

Die vier wichtigsten Ursachen für eine nachlassende Katalysatoraktivität sind [83]:

1. Die Vergiftung des Katalysators, z. B. durch Schwefel.
2. Ablagerungen auf der Katalysatorstruktur (Fouling) blockieren die aktiven Zentren und verengen die Poren, z. B. Koksbildung.
3. Thermische Prozesse, z. B. Sintern, Oberflächenstrukturänderungen, führen zu einer Verlust von aktiver Oberfläche.
4. Verlust des Katalysators durch Sublimation, z. B. flüchtige Metallcarbonyle.

Die genannten Prozesse werden im folgenden genauer betrachtet und sind in Abbildung 3-12 schematisch dargestellt.

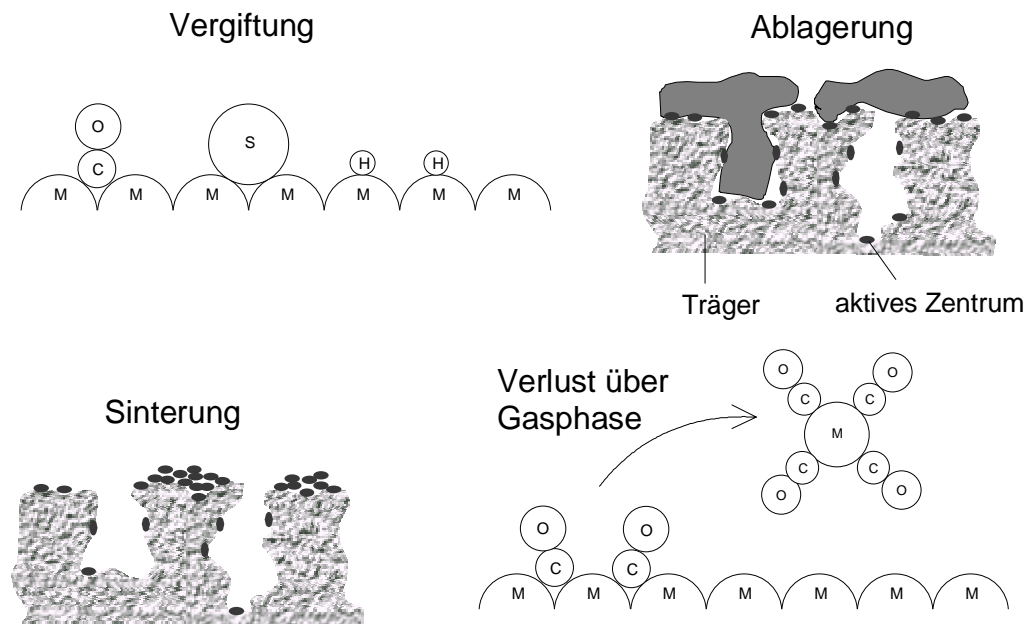


Abb. 3-12: Die vier wichtigsten Ursachen der Katalysatordeaktivierung (M = Metall).

### Desaktivierung durch Vergiftung [82 - 84, 104, 135]

Die Katalysatorvergiftung ist ein chemischer Effekt und entsteht durch eine extrem starke Adsorption der Katalysatorgifte auf der Oberfläche, wodurch die aktiven Zentren blockiert werden. Dieser oft irreversible Effekt führt dazu, daß schon geringe Giftkonzentrationen die Adsorptionseigenschaften der Reaktanten negativ beeinflussen und die Aktivität der so veränderten Katalysatoroberfläche reduzieren. Eng verwandt mit den Katalysatorgiften sind die Inhibitoren, die durch einen ähnlichen Mechanismus zur Desaktivierung führen, allerdings nicht irreversibel adsorbiert werden, sondern langsam von der Katalysatoroberfläche wegdiffundieren. Besonders metallische Katalysatoren sind aufgrund ihrer für die Adsorption zur Verfügung stehenden d-Orbitale gegenüber bestimmten Substanzen sehr empfindlich, während oxidische und sulfidische Katalysatoren relativ inert gegenüber Katalysatorgiften sind. Als Katalysatorgifte sind vor allem Substanzen bekannt, die freie Elektronenpaare besitzen, da sie bei der Chemisorption Bindungen mit Übergangsmetallen eingehen können. Auch Metallionen können als Katalysatorgifte agieren, da ihre Toxizität von der Anzahl der d-Elektronen abhängt. Metalle mit weniger als drei d-Elektronen (Alkali- und Erdalkalimetalle) sind generell nicht toxisch. Einige Beispiele für typische Katalysatorgifte sind [134]:

$\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  und  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , u. a.

Amine, flüchtige Stickstoff- und Halogenverbindungen sind relativ schwache Katalysatorgifte oder wirken als Inhibitoren. Die Giftwirkung nimmt gemäß der Änderung des Adsorptionsgleichgewichtes mit steigender Temperatur ab. Der Vergiftungsgrad ist bei niedrigen Giftmengen proportional zur Giftkonzentration, bei höheren Konzentrationen können Diffusionseffekte die Toxizität verringern. Da die meisten Katalysatorgifte durch nicht hundertprozentig reine Reaktanten zum Katalysator gelangen, ist eine Vermeidung der Vergiftung nur durch die Reinigung der Ausgangssubstanzen zu erreichen. Eine Reaktivierung vergifteter Katalysatoren ist in der Regel nicht möglich. Zur Verhinderung der Katalysatorvergiftung ist es möglich, die toxischen Verbindungen mittels eines vorgeschalteten Absorbers zurückzuhalten oder, falls dies nicht möglich ist, die Katalysatorpartikel dermaßen zu gestalten, daß das Gift bevorzugt an einer zweiten Komponente und nicht an den aktiven Zentren adsorbiert wird.

Eine weitere Gruppe typischer Katalysatorgifte sind Verbindungen mit einer ungesättigten Elektronenstruktur wie CO, HCN und Olefine. Bei einer irreversiblen Bindung dieser Moleküle an die Katalysatoroberfläche zeigen diese ihre toxische Wirkung, die Dissoziation oder Zersetzung ist hingegen die Vorstufe für eine Katalysatordesaktivierung durch Verkokung.

In manchen Fällen ist jedoch eine zumindest teilweise Katalysatorvergiftung erwünscht, um die Aktivität und Selektivität von Katalysatoren gezielt zu beeinflussen. Ein bekanntes Beispiel ist der Zusatz von wenigen ppm  $\text{H}_2\text{S}$  beim katalytischen Reformieren mit Nickel-Katalysatoren. Der Schwefelzusatz führt zu einer Vergiftung der aktivsten Katalysezentren, die ansonsten für die Bildung von Gasen und Koks verantwortlich sind. Somit wird die Selektivität in Richtung der gewünschten Isomerisierungsreaktion erhöht.

#### **Desaktivierung durch Fouling [82 - 84, 104, 135]**

Eine weitere häufige Ursache der Katalysatordesaktivierung sind Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche durch Polymerkomponenten, die zum einen die aktiven Zentren blockieren und zum anderen die Katalysatorporen verengen oder verschließen können (Porenmundverengung). Der Massentransport in und aus den Poren wird dadurch erschwert und die Aktivität des Katalysators nimmt ab. Diese polymeren Ablagerungen

entstehen aus den Reaktionsprodukten durch Parallel- oder Folgereaktionen. Vor allem olefinische und aromatische Kohlenwasserstoffe sind bekannte Precursor der Koksbildung und werden bei höheren Temperaturen ( $> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zu Kohlenstoff dehydriert (Verkokung). Die Bezeichnung „Koke“ wird allgemein für kohlenstoffhaltige Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche verwendet. Möglichkeiten zur Verhinderung der Katalysatorverkokung sind ein erhöhter Wasserstoffdruck, eine teilweise Neutralisation saurer Katalysatorzentren oder die kontinuierliche Regenerierung durch kontrolliertes Abbrennen der Ablagerungen wie bei Crackkatalysatoren. Auch Promotoren, z. B. Rhenium bei Platin-Katalysatoren, erhöhen die Stabilität und inhibieren sowohl die Verkokung als auch das Sintern. Weiterhin ist es möglich durch ideale Porendurchmesser (ca. 25 nm für Flüssigphasenreaktionen [136]) die Desaktivierung zu minimieren. Diese Gegenmaßnahmen führen in der Regel auch zu einer geringeren Katalysatoraktivität, es ist deshalb notwendig die Vor- und Nachteile abzuwägen.

#### **Desaktivierung durch thermische Prozesse [82 - 84, 104, 135]**

Unter der Katalysatordesaktivierung durch thermische Prozesse versteht man den Verlust von katalytisch aktiver Oberfläche durch Sintern und von Phasenstrukturänderungen, sowohl der aktiven Komponente als auch des Katalysatorträgers bzw. die Kombination hiervon. Sintervorgänge sind in der Metallurgie und Keramikwissenschaft ein bekanntes Phänomen, sie setzen allerdings erst bei relativ hohen Temperaturen ein. Schon bei frischen Katalysatoren setzt beim Anfahren des Reaktors ein Sintervorgang ein. Die Aktivität nimmt in dieser Einfahrphase in der Regel schnell ab und bleibt dann über einen längeren Zeitraum idealerweise nahezu konstant. Die großen Oberflächen, die für eine hohe Aktivität nötig sind, sind thermodynamisch instabil und Sintern zu thermodynamisch stabileren Anordnungen, wenn die Aktivierungsenergie vorhanden ist. Die Sinterung der aktiven Katalysatorkomponente resultiert in einer verkleinerten Metalloberfläche, die des Trägers in einer geringeren Gesamtoberfläche und einem kleineren Porenvolumen. Der Ablauf des Sinterns für einen einphasigen Katalysator lässt sich in fünf Schritte unterteilen:

1. Bei der 0,2 bis 0,3-fachen Schmelzpunkttemperatur in °C (Huttig-Temperatur) setzt die Oberflächendiffusion ein. Atome wandern über die Oberfläche, die dadurch geglättet wird [137].
2. Wechselwirkungen zwischen benachbarten Teilchen werden gebildet [138].
3. Bei der 0,5-fachen Schmelzpunkttemperatur in °C (Tamman-Temperatur) beginnen Bulk-Atome zu wandern und Akkumulationen zu bilden [139].
4. Die Oberflächenatome ordnen sich in einer Oberflächengeometrie mit minimaler Oberfläche an.
5. Schmelzen oder Verdampfen der Partikel.

Für mehrphasige Katalysatoren oder Gas-Fest- bzw. Fest-Fest-Wechselwirkungen wird der Sintervorgang noch weitaus komplizierter. So bilden sich beim Sintern in Sauerstoffatmosphäre auch Metalloxide. Die Sintergeschwindigkeit ist abhängig von der Temperatur, den Kristallitgrößen und der Menge und Art von Verunreinigungen. Fremdatome wirken wie Defekte in der Kristallstruktur und forcieren dadurch die Restrukturierung. Ähnlich wirken auch Gase, die durch ihre oxidierende oder reduzierende Eigenschaft Defekte im Kristallgitter verursachen können, besonders Wasserdampf ist bekannt für seine sinterfördernde Wirkung.

Die Naphtha-Reformierung liefert ein gutes Beispiel der Katalysator-Desaktivierung durch Verkokung und Sintern. Wie die Daten in Tabelle 3-4 zeigen verringert die Verkokung die Katalysatoraktivität deutlich, die sich anschließende Reaktivierung führt jedoch nicht zu einer hundertprozentigen Wiederherstellung der Anfangsaktivität. Durch das Abbrennen des Kokes wird ein Kristallwachstum verursacht, daß für die abnehmende Aktivität verantwortlich ist.

Ein bekanntes Beispiel für Phasenstrukturänderungen ist Aluminiumoxid. Das als Katalysatorträger häufig verwendete  $\gamma$ -Aluminiumoxid mit einer Oberfläche von 150 - 300 m<sup>2</sup> / g besitzt in der thermodynamisch stabileren  $\alpha$ -Modifikation eine Oberfläche von lediglich 2 m<sup>2</sup> / g. Ein drastischer Aktivitätsverlust tritt somit bei diesem Phasenwechsel auf, der aber erst bei Temperaturen ab ca. 1300 °C beginnt.



Tab. 3-4: Naphtha-Reformierung mit einem 0,6 % Pt / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator. Eine ständige Aktivitätsabnahme, auch nach durchgeführter Regenerierung, erfolgt durch Sinterung [140].

Katalysatorzustand	Aktivität
Frisch	0,242
Verkokung, 1 Tag (1 % C)	0,054
Regeneriert	0,191
Verkokung, 1 Tag (1% C)	0,057
Regeneriert	0,134
Verkokung, 1 Tag (2,5% C)	0,033
Regeneriert	0,097

### Desaktivierung durch Katalysatorverlust über die Gasphase [82 - 84, 104, 135]

Hohe Reaktionstemperaturen können bei katalytischen Prozessen einen Verlust von Aktivkomponente oder Promotoren durch Verdampfung bewirken. Oftmals bilden die im Katalysator vorhandenen Metalle unter den Reaktionsbedingungen flüchtige Oxide, Chloride und Carbonyle. Ein Beispiel für den Katalysatorverlust über die Gasphase ist bei der Salpetersäureherstellung nach dem Ostwald-Verfahren vorhanden, bei dem flüchtiges PtO<sub>2</sub> durch Reaktion des Platin-Rhodium-Katalysators mit der Gasphase entsteht. Auch bei der Katalysatorregenerierung kann bei zu hohen Temperaturen ein irreversibler Aktivitätsverlust durch Verdampfen einsetzen, z. B. können molybdänhaltige Katalysatoren MoO<sub>3</sub> bilden. Aber auch bei tieferen Temperaturen kann diese Form der Katalysator-Desaktivierung einsetzen. Ein Beispiel hierfür sind Nickel-Katalysatoren bei der Methanisierungsreaktion von Synthesegas, die beim Abkühlen unter 150 °C Nickeltetracarbonyl Ni(CO)<sub>4</sub> bilden.

### 3.3.6 Katalysatoren in der reduktiven Aminierung

In der Vergangenheit wurden zahlreiche Katalysatorsysteme bei reduktiven Aminierungen verwendet. In erster Linie waren dies heterogene Hydrierkatalysatoren wie Raney-Nickel oder geträgerte Edelmetall-Katalysatoren. Homogene Katalysatoren wurden aufgrund der oben beschriebenen Problematik nur selten in diesem Zusammenhang verwendet (vgl. Kapitel 3.3.1). Die in der Literatur beschriebenen

homogenen Katalysatoren bzw. Reaktionen sind oft spezifisch für ganz bestimmte Reaktionspartner und gehen zudem meistens von isolierten Zwischenprodukten (Iminen bzw. Schiffschen Basen) aus [120 - 131].

Für die reduktive Aminierung wurden sehr oft Raney-Nickel-Katalysatoren verwendet, besonders für die Aminierung mit Ammoniak [53, 58, 56, 86, 90]. Die Gründe, die zur Wahl dieses Katalysators geführt haben sind die etablierte Anwendung, der im Vergleich zu Edelmetallkatalysatoren niedrige Preis, die einfache Abtrennbarkeit und die hohe Aktivität bzw. Selektivität. Für reduktive Aminierungen mit primären und sekundären Aminen wurden jedoch meistens Edelmetallkatalysatoren verwendet [53, 58, 56, 86, 90]. Hier sind besonders die auf Aktivkohle geträgerten Platin- und Palladium-Katalysatoren häufig vertreten, die aufgrund ihrer sehr hohen Aktivität mildere Reaktionsbedingungen zulassen als Raney-Katalysatoren. Andere Katalysatorvarianten (z. B. Kieselgel- oder Aluminiumoxidträger, Rhodium- und Ruthenium-Katalysatoren, oxidische und sulfidische Metallkatalysatoren) zeigten teilweise bei speziellen Reaktionen oder Problemen (z. B. Giftresistenz) gute Leistungen, konnten aber gegenüber den Standardhydrierkatalysatoren (Raney-Nickel-, Palladium- und Platin-Katalysatoren) nicht überzeugen.

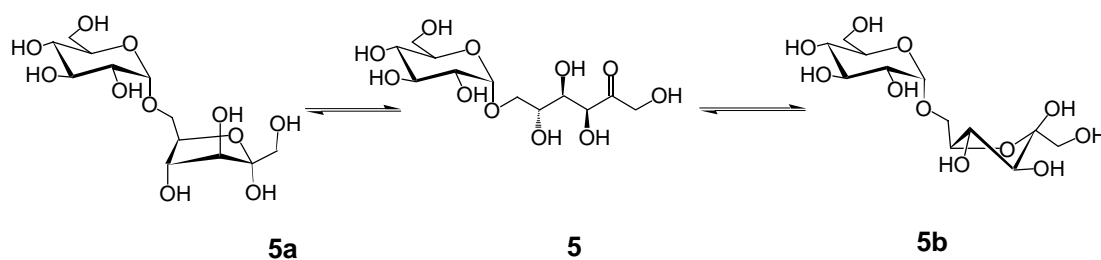
### **3.4 Reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin und Wasserstoff**

Die folgenden Kapitel beschreiben ausschließlich die reduktive Aminierung des in dieser Arbeit vorgestellten Reaktionssystems aus Isomaltulose (IMU), n-Dodecylamin (DA), Wasserstoff und einem heterogenen Katalysator. Es soll hierin vor allem auf die Bildung der Haupt- und Nebenprodukte eingegangen werden sowie auf weitere Reaktionen, die unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung ablaufen können.

#### **3.4.1 Bildung der Hauptprodukte**

Die Struktur der Isomaltulose **5** ist nicht notwendigerweise die offenkettige Carbonylform, vielmehr existiert ein Gleichgewicht zwischen dieser und den beiden cyclischen Halbacetalformen **5a** und **5b**. In Abbildung 3-13 sind die drei Tautomere der

Isomaltulose mit ihrer prozentualen Verteilung in Wasser und DMSO bei 40 °C dargestellt.



Lösungsmittel	$\alpha$ -furanoid	offenkettig	$\beta$ -furanoid
Wasser	20,5	n.n.	79,5
DMSO	24,7	3,7	71,6

Abb. 3-13: Zwischen den Halbacetalformen und der Carbonylform der Isomaltulose besteht ein Gleichgewicht, daß meist die  $\beta$ -furanide **5b** Form bevorzugt. Die Meßwerte wurden bei einer Temperatur von 40 °C ermittelt (n. n. = Gleichgewichtskonzentration nicht nachweisbar) [185].

Mit welcher dieser drei Formen der erste Schritt der reduktiven Aminierung, die nucleophile Addition des n-Dodecylamins, eingeleitet wird ist nicht genau bekannt. In der Literatur werden beide Reaktionswege diskutiert, wobei jedoch zur Addition am anomeren C-Atom der Halbacetalform eine katalytische Menge Säure vorhanden sein muß [141 - 143]. Da die Reaktion aber auch ohne Säurezugabe bzw. im basischen Milieu abläuft, scheint die Addition des n-Dodecylamins bei der offenkettigen Carbonylform zu erfolgen. Abbildung 3-14 stellt beide denkbaren Reaktionswege gegenüber. Im folgenden wird aus Gründen der Übersichtlichkeit nur noch die offenkettige Form der Isomaltulose bzw. ihrer Reaktionsprodukte verwendet.

Auch die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin verläuft nach dem in Kapitel 3.1 vorgestellten Schema. Demnach erfolgt zunächst der nucleophile Angriff der Aminkomponente am Zucker, gefolgt von der Kondensation eines Moleküls Wasser wie in Abbildung 3-15 gezeigt ist. Die sich bildende Schiffsche Base **21** befindet sich ebenfalls im Gleichgewicht mit ihrer zyklischen Form, dem Glykosylamin **21a**, welches, wie bei der Isomaltulose auch, den größten Anteil im Gleichgewicht einnimmt. In Anlehnung an vorangegangene Arbeiten [48, 73] soll dieser erste Teilschritt der reduktiven Aminierung als Osylaminreaktion, die hierbei gebildeten Produkte als Osylamine bezeichnet werden.

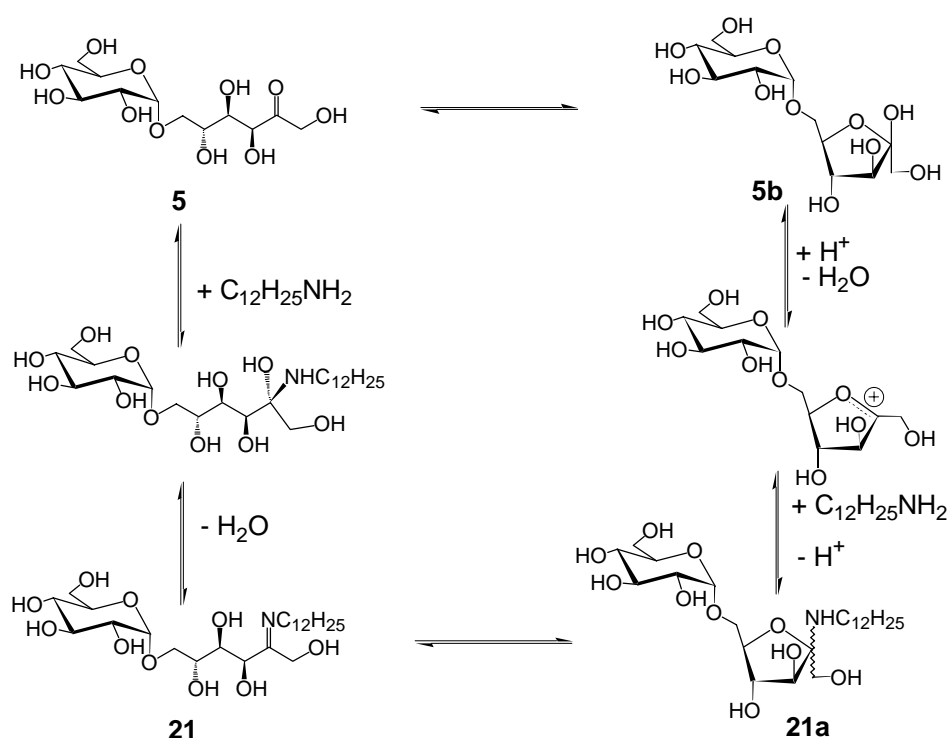


Abb. 3-14: Die Addition des n-Dodecylamins kann an allen drei Formen der Isomaltulose erfolgen. Über welchen Weg das Glykosylamin tatsächlich gebildet wird ist nicht bekannt. Die für die Addition am cyclischen Halbacetal notwendige Säure spricht jedoch gegen diesen Weg.

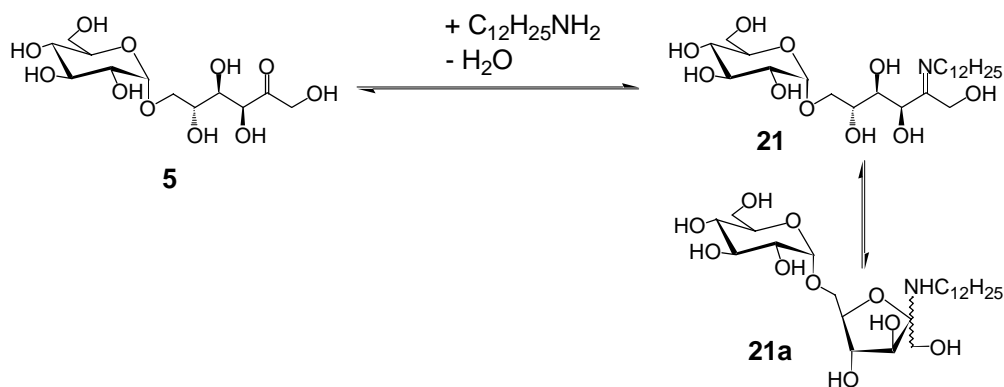


Abb. 3-15: Der erste Teilschritt der reduktiven Aminierung von Isomaltulose **5** mit n-Dodecylamin (Addition + Kondensation). Das sich bildende Produkt liegt im Gleichgewicht mit seiner zyklischen Form, dem Glykosylamin **21a**, vor. Dieser Teilschritt wird deshalb auch als Vorreaktion oder Osylaminreaktion bezeichnet [48, 73].

Der zweite Teilschritt der reduktiven Aminierung ist die heterogen katalysierte Hydrierung der Osylaminreaktionsprodukte zum Amin. Von welchem Vorreaktionsprodukt (Schiffsche Base, Glykosylamin oder Carbinolamin, vgl. Kapitel 3.1.2) die Hydrierung ausgeht ist nicht bekannt. In der Literatur finden sich lediglich Hinweise zur Hydrierung von Zuckern zu Zuckeralkoholen, die, zumindest bei Glucose und Fructose,

in der zyklischen Form hydriert wurden [144]. In einer anderen Untersuchung konnte hingegen die Hydriergeschwindigkeit mit der Ringöffnungsgeschwindigkeit korreliert werden, was ein Indiz für die Reduktion der offenkettigen Carbonylform ist [145]. In Abbildung 3-16 ist der zweite Teilschritt der reduktiven Aminierung von Isomaltulose und n-Dodecylamin, die Addition von Wasserstoff dargestellt.

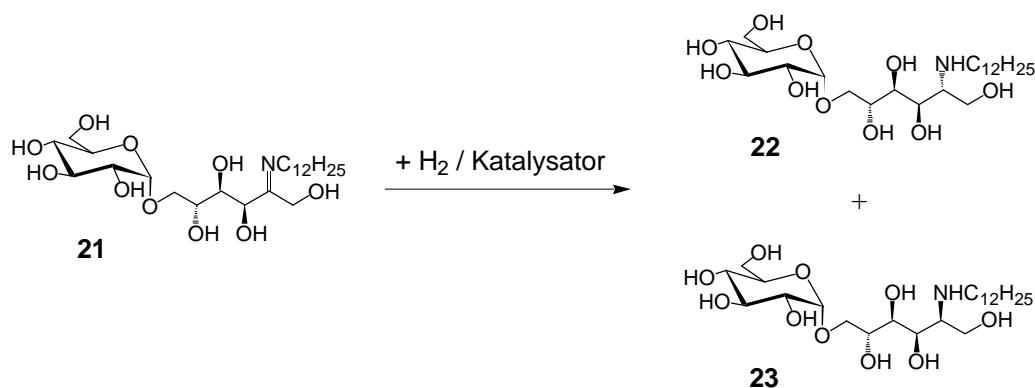


Abb. 3-16: Der zweite Teilschritt der reduktiven Aminierung ist die heterogen katalysierte Hydrierung. Zur Vereinfachung wird hier nur die offenkettige Carbonylform dargestellt.

Ganz allgemein lassen sich die Produkte der reduktiven Aminierung von Zuckern als Aminozucker bzw. Aminopolyole bezeichnen. Die exakten systematischen Namen der Reaktionsprodukte sind jedoch teilweise sehr lang und unhandlich. Als Primärprodukte bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose und n-Dodecylamin entstehen 2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-6-O-(α-D-glucopyranosyl)-D-mannit **22** und 2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-6-O-(α-D-glucopyranosyl)-D-sorbit **23**. In Anlehnung an frühere Arbeiten [48, 73, 79] werden hierfür Kurznamen bzw. Abkürzungen eingeführt, die vom Namen der Saccharide abgeleitet werden.

Tab. 3-5: Die Kurznamen und Abkürzungen der Produkte der reduktiven Aminierung leiten sich von der Reaktanten ab. Die hinter dem Namen folgenden Zahlen kennzeichnen die Position des aminierten C-Atoms.

Zucker	Amin	Produktkurzname	Abkürzung <sup>1</sup>
Glucose	n-Dodecylamin	N-n-Dodecylglucamin-1	DGA
Isomaltose	n-Dodecylamin	N-n-Dodecylisomaltamin-1-sorbit	DIA <sub>S</sub> -1
		N-n-Dodecylisomaltamin-1-mannit	DIA <sub>M</sub> -1
Isomaltulose	n-Dodecylamin	N-n-Dodecylisomaltamin-2-sorbit	DIA <sub>S</sub> -2
		N-n-Dodecylisomaltamin-2-mannit	DIA <sub>M</sub> -2

<sup>1</sup> Das entstehende Stereoisomerengemisch DIA<sub>S</sub>-X und DIA<sub>M</sub>-X wird zusammengefaßt als DIA-X.

In Tabelle 3-5 sind einige Reaktionskomponenten und die Kurznamen ihrer Produkte zusammengestellt. Eine Übersicht aller verwendeten Kurznamen und Abkürzungen befindet sich im Anhang, Kapitel 8.1.

### **3.4.2 Weitere Reaktionen unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung**

In den folgenden Kapiteln werden weitere Reaktionen vorgestellt, die unter den Reaktionsbedingungen der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin ablaufen können. Im Produktgemisch sind diese, durch synergistische Tensidwirkung, teils erwünschten und teils unerwünschten Sekundärprodukte in verschiedenen Anteilen enthalten. Die Reihenfolge der hier aufgeführten weiteren Reaktionen und Produkte orientiert sich daher grob an der Quantität dieser Substanzen im Produktgemisch.

#### **3.4.2.1 Reaktionen die über Endiolate ablaufen**

Im folgenden werden drei Reaktionen vorgestellt, deren Initiierung unter alkalischen Bedingungen stattfindet. Reduzierende Zucker befinden sich unter basischen Bedingungen im Gleichgewicht mit ihren Anionen, die wiederum über eine intramolekulare Protonenwanderung im Gleichgewicht mit den entsprechenden Endiolat-Anionen stehen **24**. Abbildung 3-17 zeigt am Beispiel der Isomaltulose **5** diese Endiolat-Anion-Bildung. Diese Endiolate sind lediglich Zwischenstufen, die auf unterschiedliche Weisen weiterreagieren können [42, 51, 52, 146 - 150]. Die Bildungsgeschwindigkeit dieser Zwischenstufen ist jedoch um ca. 4 Zehnerpotenzen geringer als die Folgereaktionen, damit ist dieser Teilschritt für alle drei Folgereaktionen geschwindigkeitsbestimmend [147]. Ausgehend von dem Endiolat-Anion können die folgenden Reaktionen ablaufen:

- I Umlagerung nach Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein
- II Retro-Aldol-Reaktion
- III  $\beta$ -Eliminierung

Die beiden letztgenannten Reaktionen führen zu einer Fragmentierung des Zuckermoleküls und werden deshalb oft als alkalischer Zuckerabbau zusammengefaßt.

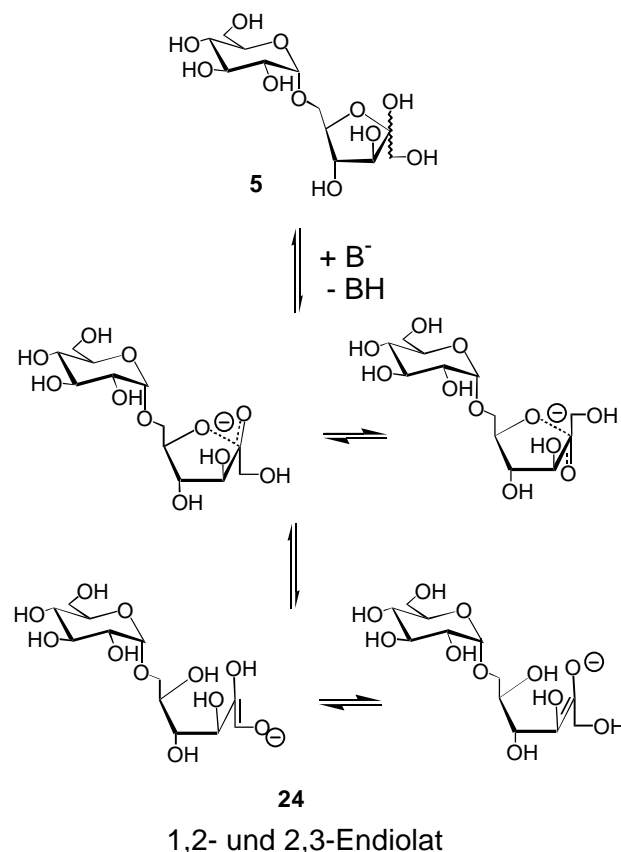


Abb. 3-17: Isomaltulose **5** wird unter Einwirkung von Basen ionisiert und steht damit im Gleichgewicht mit seinen Endiolaten **24**.

### I Umlagerung nach Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein (LBAE)

Die LBAE-Umlagerung verläuft, wie schon erwähnt, über ein Endiolat-Anion, welches als Bindeglied zwischen den verschiedenen Formen fungiert. Das bekannteste Beispiel dieser Umlagerung ist das Gleichgewicht zwischen Glucose, Fructose und Mannose, aber auch Isomaltulose steht in einem entsprechenden Gleichgewicht mit den zwei Epimeren der Isomaltose, daß in Abbildung 3-18 dargestellt ist. Die quantitative Zusammensetzung dieses Gemisches ist von einigen Faktoren abhängig. Da die Umlagerung unter allgemeiner Säure- und Basenkatalyse abläuft, ist die Gleichgewichtslage pH-Wert abhängig, wobei Basen und speziell Hydroxidionen als sehr effektive Katalysatoren fungieren. Es eignen sich jedoch auch andere Katalysatoren zur LBAE-Umlagerung, z. B. Natrium- und Kaliumaluminat, Molybdänsäure, basische Anionentauscher, Pyridin und Calciumhydroxid bzw. -carbonat. So gelingt die, allerdings nicht quantitative, Herstellung von Isomaltose durch LBAE-Umlagerung von Isomaltulose unter Katalyse eines stark basischen Anionentauschers [151].

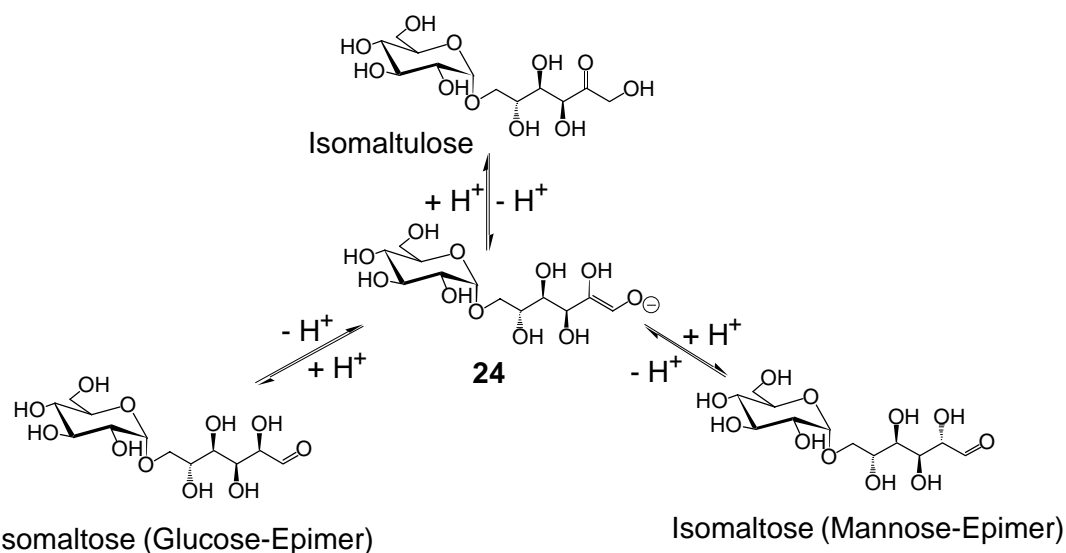


Abb. 3-18: Das Gleichgewicht von Isomaltulose und den zwei Epimeren der Isomaltose stellt sich über die LBAE-Umlagerung ein.

Unter den Bedingungen der Osylaminreaktion von Isomaltulose und n-Dodecylamin tritt nachgewiesenermaßen zwar keine Isomerisierung nach LBAE auf, daß während der Hydrierung als Hauptprodukt entstehende DIA-1 (an 1-Position aminierte) deutet jedoch auf eine solche Umlagerung während der Hydrierung hin. Da das Gleichgewicht zwischen Isomaltulose und Isomaltose unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung auf der Seite der Isomaltulose liegt, muß die reduktive Aminierung der Isomaltose schneller ablaufen als die der Isomaltulose. Als Hauptprodukt der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit Ammoniak oder Hydrazin resultiert hingegen das in 2-Position aminierte Isomaltamin-2 [73].

## II Retro-Aldol-Reaktion

Die Retro-Aldol-Reaktion ist die Umkehr der bekannten Aldol-Reaktion. Besonders für Zucker ist diese, im alkalischen Medium ablaufende Reaktion typisch und führt durch einen C-C-Bindungsbruch zu zwei Aldehyd- bzw. Ketofragmenten. Wie in Abbildung 3-19 gezeigt wird, verläuft die Retro-Aldol-Reaktion der Isomaltulose **5** über das Endiolat-Anion **24** zu einem C9-Fragment, dem 3-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd **25**, und den C3-Fragmenten Dihydroxyaceton **26**, Glycerinaldehyd **27** bzw. ihrem Endiol **28**.



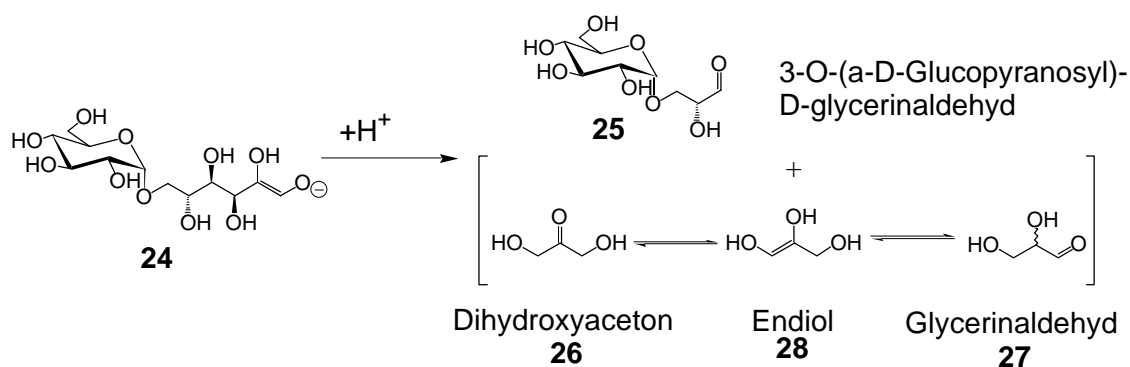


Abb. 3-19: Die Retro Aldol-Reaktion der Isomaltulose **5** führt zu einer C-C-Bindungsspaltung mit einem C9- und einem C3-Fragment.

Da diese Fragmente teilweise ebenfalls über eine Carbonylgruppe verfügen, können sie wiederum reaktiv aminiert werden. Unter den Versuchsbedingungen mit n-Dodecylamin konnten die aminierte Produkte des C9- und des C3-Fragmentes nachgewiesen werden. So ist das aminierte C9-Fragment (1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-3-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-D-glycerin **29**) das mit der größten Ausbeute vertretene Sekundärprodukt bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose. **29** besitzt synergistische Tensidwirkung und wird im folgenden mit der Abkürzung DGPA bezeichnet. Desweiteren können die bei der Retro-Aldol-Reaktion entstehenden Spaltprodukte zum Glycerin bzw. Glycerinderivat reduziert werden. In Abbildung 3-20 ist die reduktive Aminierung und die Hydrierung dieser Spaltprodukte gezeigt.

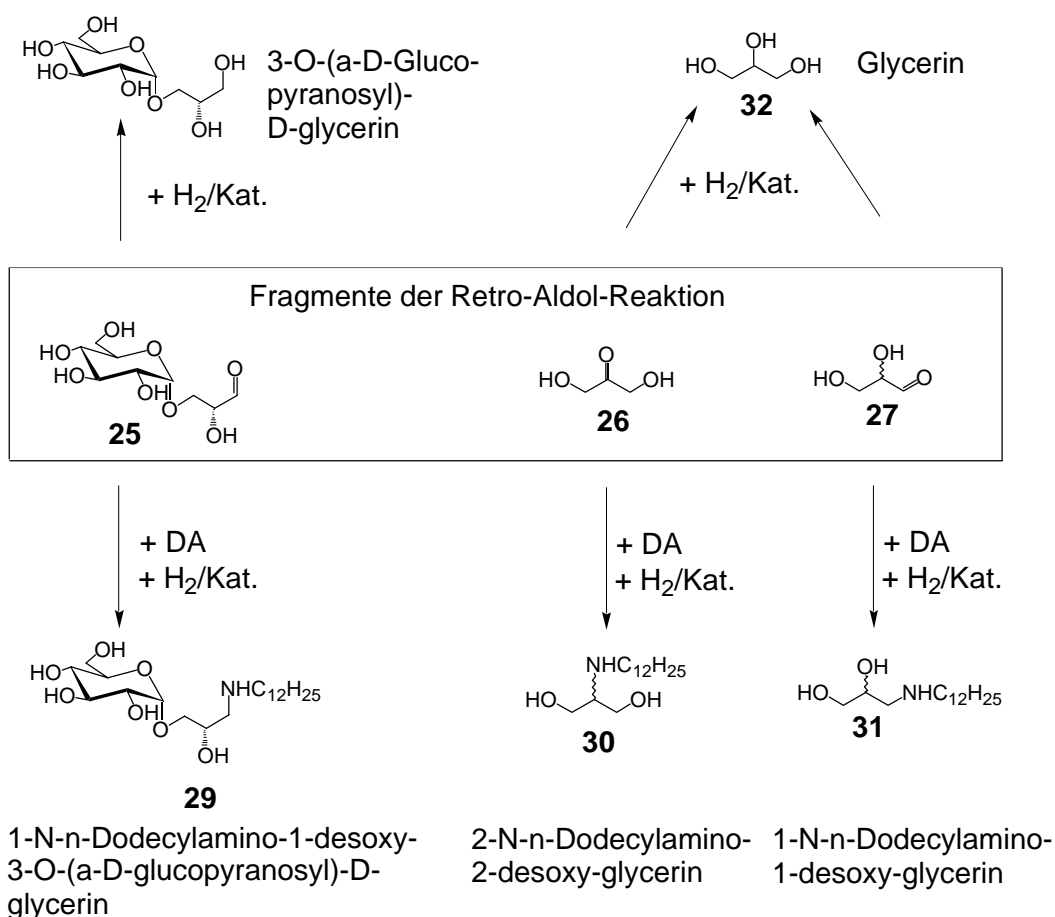


Abb. 3-20: Die Spaltprodukte der Retro-Aldol-Reaktion können durch reduktive Aminierung mit n-Dodecylamin oder Hydrierung weitere Produkte bilden.

### III $\beta$ -Eliminierung

Die  $\beta$ -Eliminierung ist auch als 1,2-Eliminierung bekannt und ist die Abspaltung von zwei benachbarten Atom(grupp)en eines Moleküls unter Bildung einer neuen Doppelbindung. Das Atom, welches die Abgangsgruppe verliert wird gewöhnlich als C-1 oder  $\alpha$ -C-Atom bezeichnet; das Kohlenstoffatom, von dem (normalerweise) ein Proton eliminiert wird als C-2 oder  $\beta$ -Kohlenstoff [51]. 1,2-Eliminierungen können säure- oder basenkatalysiert sein und sind eine der wichtigsten Bildungsweisen von Alkenen. Am Beispiel der Isomaltulose **5** kann die 1,2-Eliminierung wie in Abbildung 3-21 dargestellt ablaufen. Wie in Kapitel 4.4.2.1 beschrieben, kann im basischen Milieu das Endiolat **24** entstehen, welches nach Eliminierung einer Hydroxygruppe den Aldehyd **33** bildet, der mit seiner Dicarbonylverbindung **34** im Gleichgewicht steht. Die Disproportionierung dieser Verbindung **34** führt zur Metasaccharinsäure der Isomaltulose **35**, die aber im Produktgemisch der reduktiven Aminierung bisher nicht gefunden wurde.

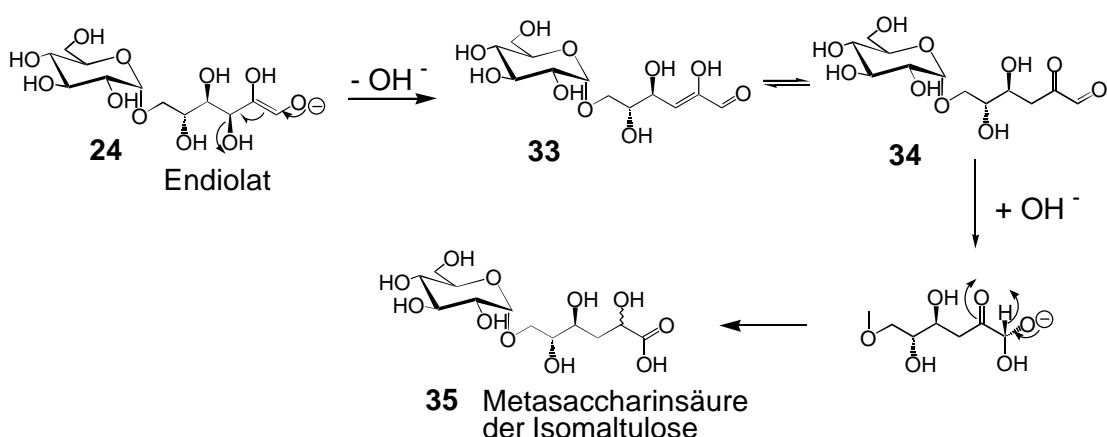


Abb. 3-21: Die 1,2-Eliminierung der Isomaltulose **5** führt über einige Zwischenstufen zur Bildung einer Metasaccharinsäure **35**.

Die Komplexizität des alkalischen Zuckerabbaus ist allerdings noch weitaus größer als bisher dargestellt. So kann nicht nur aus der Isomaltulose das Enolat **24** entstehen, sondern auch aus dem durch Retro-Aldol-Reaktion gebildeten C9-Fragment **25**. Durch Spaltung der glykosidischen Bindung dieses Fragmentes nach Abbildung 3-22 entsteht Glucose, deren Folgeprodukte Sorbit **36** (durch Hydrierung) und N-n-Dodecylglucamin-1 **37** (reduktive Aminierung) im Produktgemisch der reduktiven Aminierung von Isomaltulose nachgewiesen wurden. Da N-n-Dodecylglucamin-1 **37**, wie das C9-Fragment DGPA auch Tensideigenschaften besitzt, wird **37** im folgenden als DGA bezeichnet.

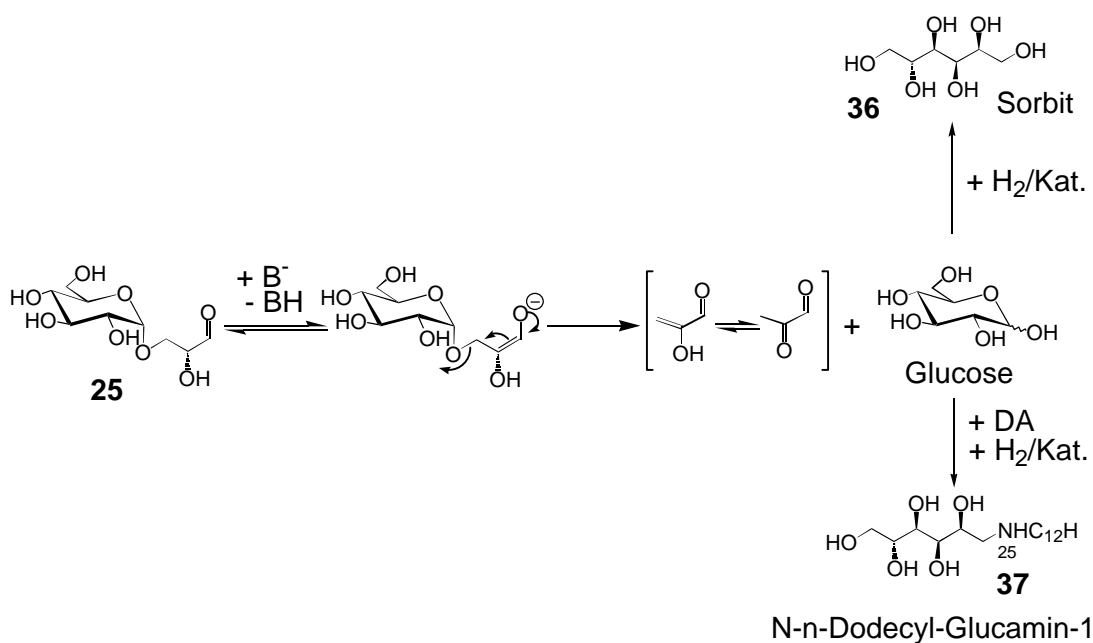


Abb. 3-22: Die Glykosidspaltung des C9-Fragmentes **25** führt zu einem weiteren Produkt **37** mit Tensideigenschaften (DGA) und zu Sorbit **36**.

### 3.4.2.2 Umlagerungen nach Heyns und Amadori

Unter den Umlagerungen nach Heyns und Amadori versteht man die Bildung von Amino-Aldosen (Heyns) bzw. –Ketosen (Amadori) aus Aldo- bzw. Ketosylaminen, wie in Abbildung 3-23 gezeigt ist [62, 68, 142, 153 - 155]. Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose entsteht intermediär das Isomaltulosylamin-2 **21a** und über LBAE-Umlagerung das Isomaltulosylamin-1 **38a**. Beide Zwischenprodukte können unter allgemeiner Säure-Base-Katalyse über ihre entsprechenden Enolamine **39** und **40** zu ihrem Heyns- **41** bzw. Amadoriprodukt **42** umlagern.

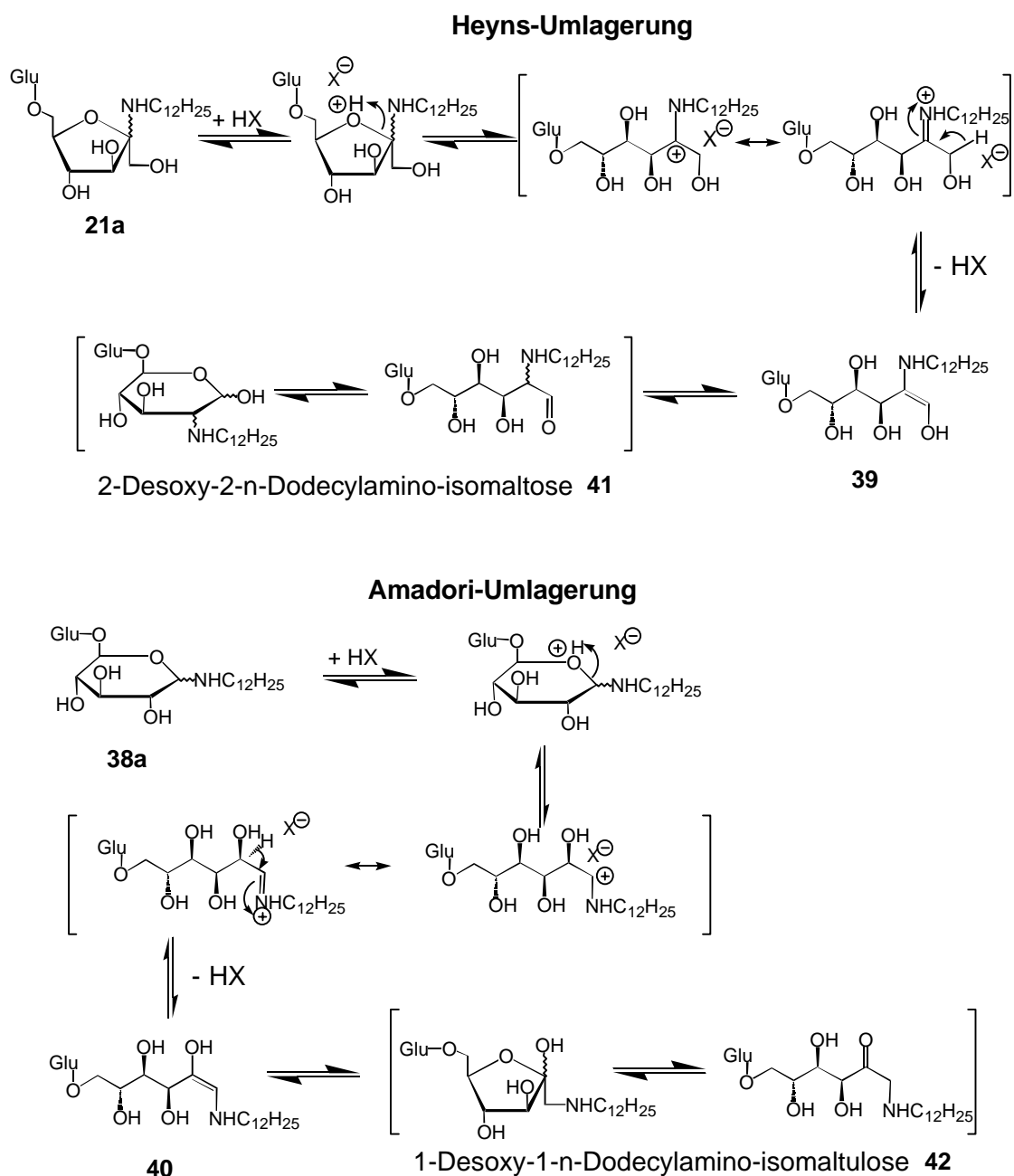


Abb. 3-23: Isomaltulosylamin-1 und –2 können nach Heyns und Amadori zu den entsprechenden Amino-Aldosen und –Ketosen umlagern.

Unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung konnte in vorangegangenen Arbeiten von Schüttenhelm gezeigt werden, daß zumindest während der Osylaminreaktion, bei 10 °C und 1 h Reaktionszeit keine Produkte der Heyns- oder Amadori-Umlagerung entstehen [48]. Unter Hydrierbedingungen, bei 75 °C, sind jedoch diese Umlagerungen nicht auszuschließen.

Die Heyns- und Amadori-Produkte **41** und **42** können durch die neu gewonnene Carbonylfunktionalität unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung einerseits nochmals zu dem Diamin **43** aminiert oder katalytisch zu dem gewünschten Primärprodukt N-n-Dodecyl-Isomaltamin-1 **44 + 45** und –2 **22 + 23** reduziert werden.

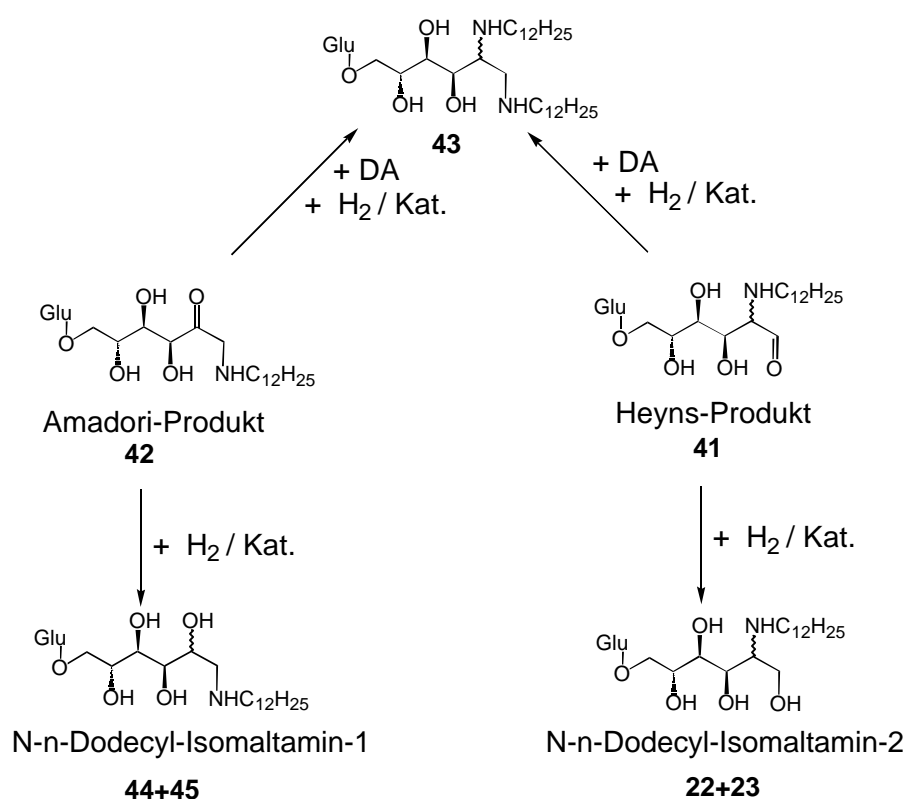


Abb. 3-24: Mögliche Folgereaktionen der Heyns- und Amadoriprodukte: Reduktive Aminierung und Hydrierung.

Eine noch größere Komplexizität des Reaktionsmechanismus ergibt sich dadurch, daß die bei der Heyns- und Amadori-Umlagerung als Intermediate auftretenden Enolamine **39** und **40** durch Retro-Aldol-Reaktion (vgl. Abschnitt 3.4.2.1) in weitere Fragmente zerfallen können. Durch Folgereaktionen können diese Fragmente wiederum neue

Produkte bilden. In Abbildung 3-25 sind die ersten Schritte dieser Fragmentierung von **39** gezeigt.

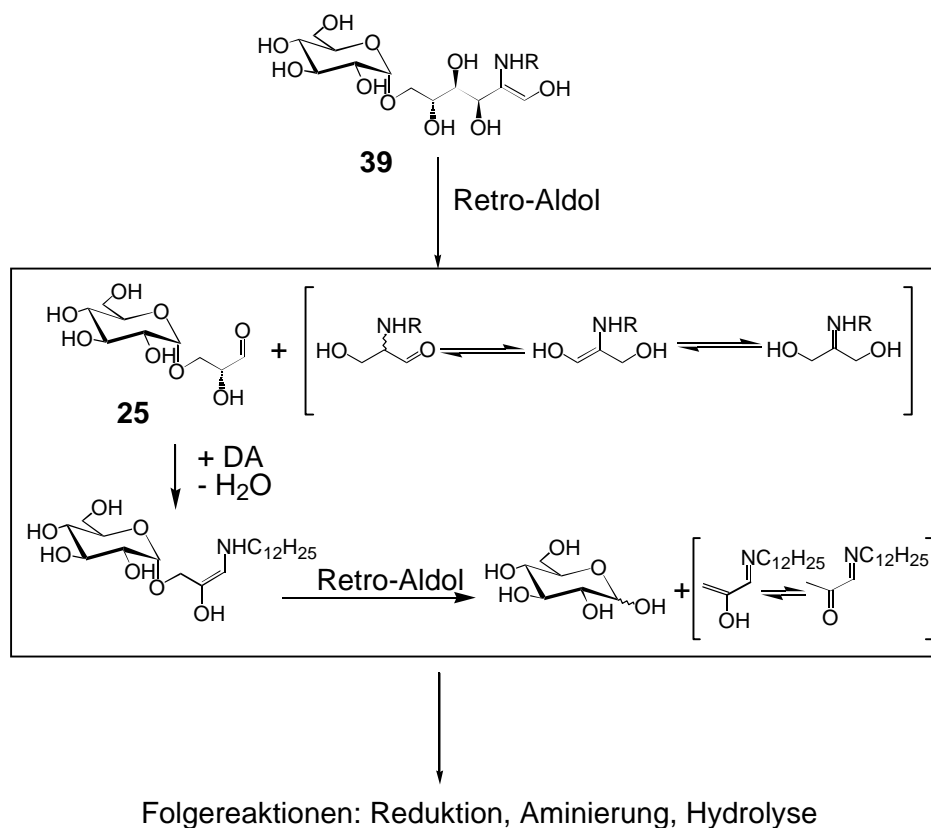


Abb. 3-25: Von den Enolaminen **39** und **40** können durch Retro-Aldol-Reaktion und Folgereaktionen zahlreiche weitere Produkte entstehen.

### 3.4.2.3 Sekundäre und tertiäre Amine

Durch doppelte bzw. dreifache reduktive Alkylierung eines Amins können sekundäre bzw. tertiäre Amine erhalten werden. Besonders günstige Bedingungen für diese Spezies sind sterisch möglichst ungehinderte Amine, z. B. Ammoniak, und ein großer Überschuß der Carbonylkomponente. Um die Bildung sekundärer und tertiärer Amine zu vermeiden, wird die reduktive Aminierung deshalb meistens mit einem Aminüberschuß durchgeführt. Isomaltulose wird z. B. idealerweise mit einem 18-fachen Ammoniaküberschuß reduktiv aminiert [73]. Bei der reduktiven Aminierung mit primären und sekundären Aminen ist die Bildung dieser doppelt und dreifach alkylierten Amine auf Grund der sterischen Abschirmung nur von untergeordneter Bedeutung. Im Reaktionssystem aus Isomaltulose **5** und n-Dodecylamin **46** wurden keine Hinweise auf die Bildung dieser Substanzen gefunden [48], obwohl hierbei der Zucker in einem zweifachen Überschuß eingesetzt wurde, was eine ideale Voraussetzung für die Bildung eines tertiären Amins

wäre. Der Reaktionsweg für die doppelte reduktive Alkylierung des n-Dodecylamins **46** ist in Abbildung 3-26 dargestellt.

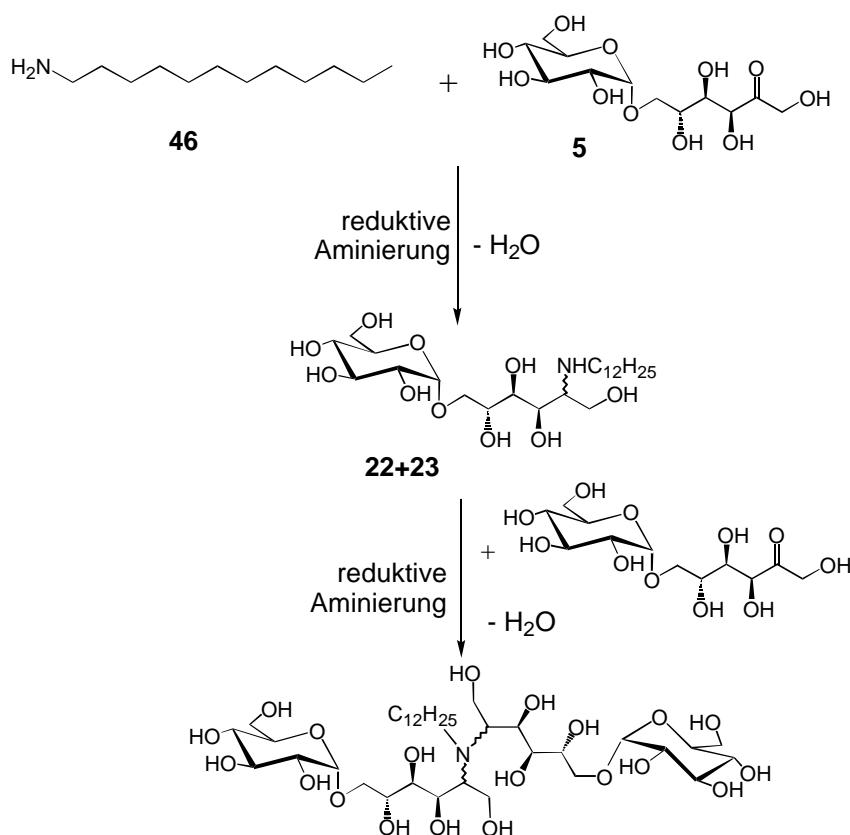


Abb. 3-26: Die doppelte reduktive Alkylierung von n-Dodecylamin führt zu einem tertiären Aminderivat. Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Moleküle ist diese Reaktion nur von untergeordneter Bedeutung.

#### 3.4.2.4 Nicht-Aminierte Produkte

Die reduzierenden Bedingungen der reduktiven Aminierung führen zu einer Konkurrenzreaktion, denn Carbonylverbindungen werden hierbei zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Im Falle der Isomaltulose **5** entsteht durch katalytische Hydrierung das in Abbildung 3-27 gezeigte Epimerengemisch aus 6-O-( $\alpha$ -D-Glucopyranosyl)-D-sorbit (GPS) **47** und –mannit (GPM) **48**, welches besser bekannt ist als Isomalt, das wiederum als Zuckeraustauschstoff Verwendung findet.

Bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin entstehen, wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, auch noch zahlreiche weitere Produkte, die reduziert werden können und zu einem äußerst komplexen Produktgemisch führen. Die Analyse

der nicht-aminieren Produktkomponenten der reduktiven Aminierung ist in der folgenden Tabelle 3-6 zusammengestellt [48].

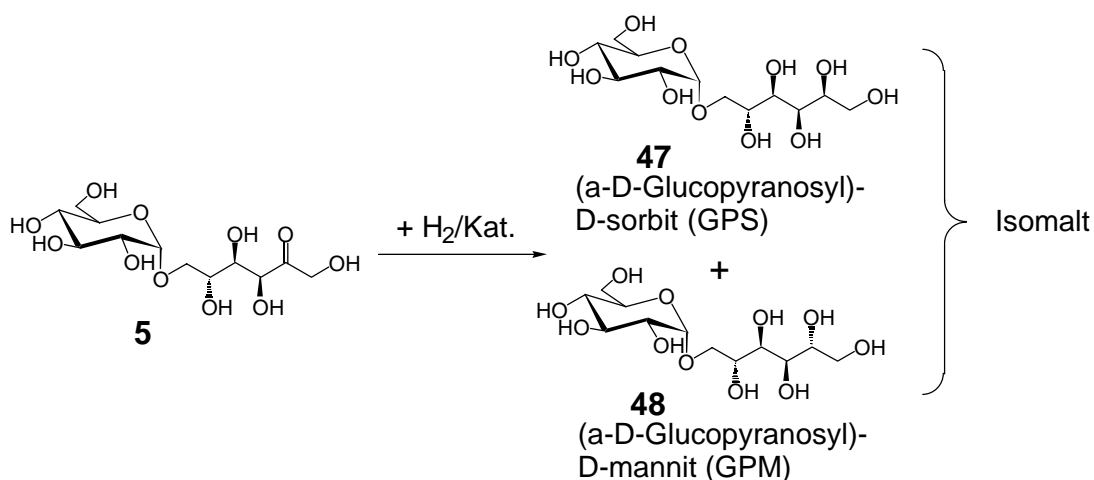


Abb. 3-27: Die Reduktion der Isomaltulose zu Isomalt ist eine Konkurrenzreaktion zur reduktiven Aminierung.

Tab. 3-6: Prozentuale Zusammensetzung der nicht aminierten Produkte eines typischen Ansatzes der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin. Isomaltulose wurde hierbei im zweifachen Überschuß eingesetzt, daher findet sich nur ein geringer Teil des Zuckers (28 %) in aminierten Produkten [48].

Produkte	Nummer	Prozent der Trockensubstanz
<b>GPS</b>	47	30,1
<b>GPM</b>	48	23,8
<b>Isomaltose</b>		26,9
<b>Isomaltulose</b>	5	5,4
<b>Disaccharidalkohol</b>		2,9
<b>Glycerin</b>	32	1,8
<b>Sorbit</b>	36	1,5
<b>Mannit</b>		0,6
<b>Idit</b>		0,3
<b>Galaktit</b>		0,2
<b>Nicht identifiziert</b>		5,1



### 3.4.2.5 Die Maillard-Reaktion

Unter der sogenannten Maillard-Reaktion versteht man ganz allgemein die Umsetzung von reduzierenden Zuckern mit Aminosäuren, Peptiden oder Proteinen. L. C. Maillard beschrieb 1912 wie ein Gemisch aus Glucose und Glycin beim Erwärmen in wäßriger Lösung durch chemische Prozesse verändert wird, die sich in einer zunehmenden Bräunung der Lösung äußerten und mit Kohlendioxidentwicklung und Viskositätszunahme einhergingen [152, 156 - 158]. In Erweiterung der Definition läuft diese Reaktion auch mit Aminen ab und ist besonders für Lebensmittelchemiker von zentraler Bedeutung, spielt sie doch eine große Rolle bei der Bildung von Aromastoffen und braunen Pigmenten in Lebensmitteln, als auch bei der Wertveränderung von Lebensmitteln durch Lagerung und Verarbeitung. Viele Reaktionsprodukte der Maillard-Reaktion sind Bestandteile unserer Nahrung, z. B. die dunkle Brotkruste, der Duft von frischen Brötchen, das Puffen von Mais oder das Kaffeearoma. Für den Begriff „Maillard-Reaktion“ sind auch noch andere Begriffe wie „Bräunungsreaktion“ oder „Karamelisierungsreaktion“ in Gebrauch, die alle eine komplexe Reaktionsfolge unter einer Bezeichnung zusammenfassen, die keineswegs vollständig aufgeklärt ist. Die Reaktion der Startprodukte der Maillard-Reaktion führt zu einer Vielzahl verschiedenener Verbindungen, die sich in zwei Phasen einteilen läßt:

Phase 1: Bildung von hochreaktiven Zwischenstufen (Di- und Tricarbonylverbindungen).

Phase 2: Irreversible Reaktion mit den Aminkomponenten zu Folgeprodukten.

Weitgehend bekannt sind die Teilschritte, die während der ersten Phase ablaufen. Diese Teilschritte sind:

1. Glycosylaminbildung,
2. Amadori- oder Heyns-Umlagerung der Glycosylamine,
3. Überführung der Umlagerungsprodukte in  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen,
4. Umwandlung der  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen in verwandte reaktive Spezies durch Isomerisierungen, Dehydratisierungen, Redoxreaktionen und C-C-Spaltungen.

Am Beispiel eines reduzierenden Saccharids und eines Amins sind die Teilschritte der ersten Phase in Abbildung 3-28 dargestellt.

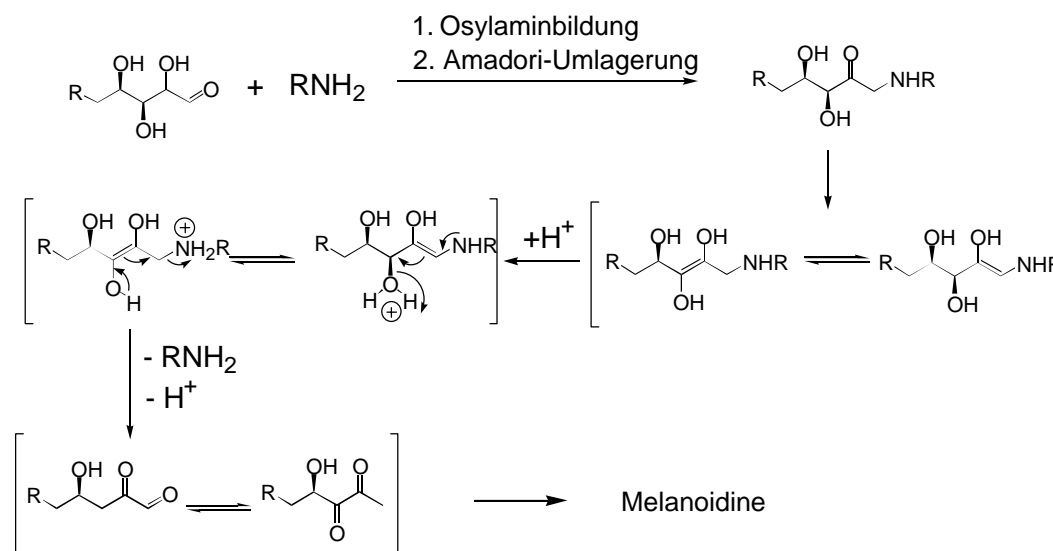


Abb. 3-28: Der Beginn der Maillard-Reaktion führt über mehrere Teilschritte zur Bildung von reaktiven  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen.

Insgesamt geht aus der ersten Phase der Maillard-Reaktion eine ganze Palette reaktiver Di- und Tricarbonylverbindungen hervor. Die mannigfaltigen weiterführenden Prozesse in der zweiten Phase der Maillard-Reaktion sind unter chemischen Gesichtspunkten nur schwer systematisch einzuordnen. In einer nur sehr bruchstückhaft bekannten Reaktionsfolge werden die sogenannten Melanoidine (rot- bis schwarzbraune Pigmente) gebildet, die in Wasser und Säuren unlöslich, in starkem Alkali aber löslich sind. Als Vorstufen zu den Melanoidinen werden wasserlösliche Prämelanoidine gebildet, über deren Struktur bis heute wenig bekannt ist. Auch über die toxikologischen und physiologischen Eigenschaften der Maillard-Produkte ist bis heute nur wenig bekannt, obwohl sich die Amadori-Produkte unter physiologischen Bedingungen zu N-Nitroso-Verbindungen nitrosieren lassen.

### 3.4.2.6 Gesamtreaktionsschema

Obwohl die in den vorigen Abschnitten diskutierten Reaktionswege zu sehr vielen unterschiedlichen Produkten führen, die ihrerseits in Folgereaktionen und auch untereinander noch weiter reagieren können, soll an dieser Stelle ein Gesamtreaktionsschema für die wichtigsten, bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin ablaufenden Reaktionen, nach dem derzeitigen

Wissensstand vorgestellt werden, welches jedoch keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt.

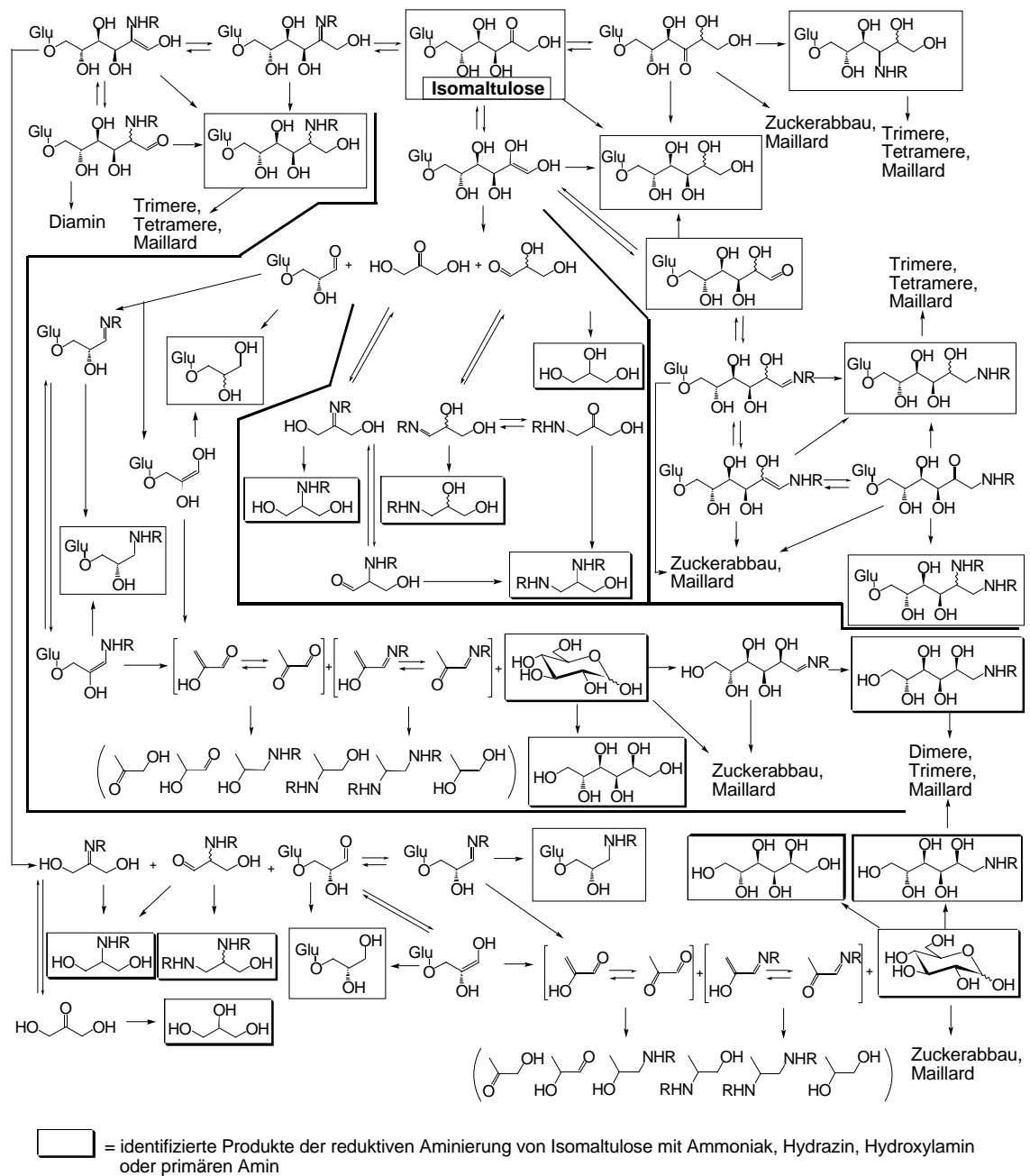


Abb. 3-29: Ein Überblick über die wichtigsten Reaktionen bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin verdeutlicht die Komplexität dieser Umsetzung.

### **3.5 Verfahrensentwicklung**

Die Aufgabe der Verfahrensentwicklung ist die Übertragung von einer im Labor gefundenen und untersuchten chemischen Reaktion in technische Dimensionen unter Beachtung der wirtschaftlichen, sicherheitstechnischen, ökologischen und juristischen Rahmenbedingungen [159].

#### **3.5.1 Der Ablauf einer Verfahrensentwicklung**

Die Laborapparatur steht am Anfang, die Produktionsanlage am Abschluß der Entwicklungsarbeit; dazwischen liegt die Aufgabe der Verfahrensentwicklung. Die nach Beendigung der Laborphase zur Verfügung stehenden Informationen reichen in der Regel nicht aus, um die Produktionsidee zur Produktionsabsicht zu konkretisieren. So lassen die thermodynamischen und reaktionstechnischen Daten meist nicht von den (diskontinuierlichen) Laborversuchen auf eine kontinuierlich betriebene technische Anlage schließen. Ebenso ist der Einfluß der Nebenprodukt-Rück- bzw. Kreisführung auf den Reaktionsablauf und die Produktqualität nicht genügend bekannt. Auch wurde möglicherweise das Endprodukt im Labor nicht unter den technisch günstigsten Aufarbeitungsbedingungen gewonnen, so daß über die Produktspezifikation nichts Endgültiges bekannt ist. Die Laborversuche können oft nur in einem beschränkten Betriebsvariablenbereich durchgeführt werden (z. B. bei einem Glasreaktor), daher ist keine Reaktionsparameteroptimierung möglich. Zum Korrosions- und Verschmutzungsverhalten liefern die in der Regel nur kurzen Laborversuche höchstens qualitative Aussagen, da Werkstoffe, Apparate und Stoffmischungen nicht den technischen Bedingungen entsprechen [160 - 162].

Die Aufgabe der Verfahrensentwicklung ist es, diese Lücken auszufüllen. In den folgenden Abschnitten soll der prinzipielle Ablauf einer typischen Verfahrensentwicklung vorgestellt werden. Die Ausarbeitung eines chemischen Verfahrens ist ein sehr komplexer Arbeitsablauf und ist gekennzeichnet durch den in Abbildung 3-30 gezeigten zyklischen Ablauf. Ausgehend von der Laborphase müssen wiederholt Annahmen getroffen werden, die während der weiteren Bearbeitung modifiziert oder beibehalten werden. Aus diesem Grund müssen einzelne Teilgebiete mit geänderten Annahmen

mehrmals durchlaufen werden, bis durch diese iterative Vorgehensweise die Ergebnisse zutreffen. Es ist deshalb außerordentlich wichtig, die Stellen, an denen die Annahmen die Gültigkeit der Schlußfolgerungen in Frage stellen, besonders intensiv zu bearbeiten [161].

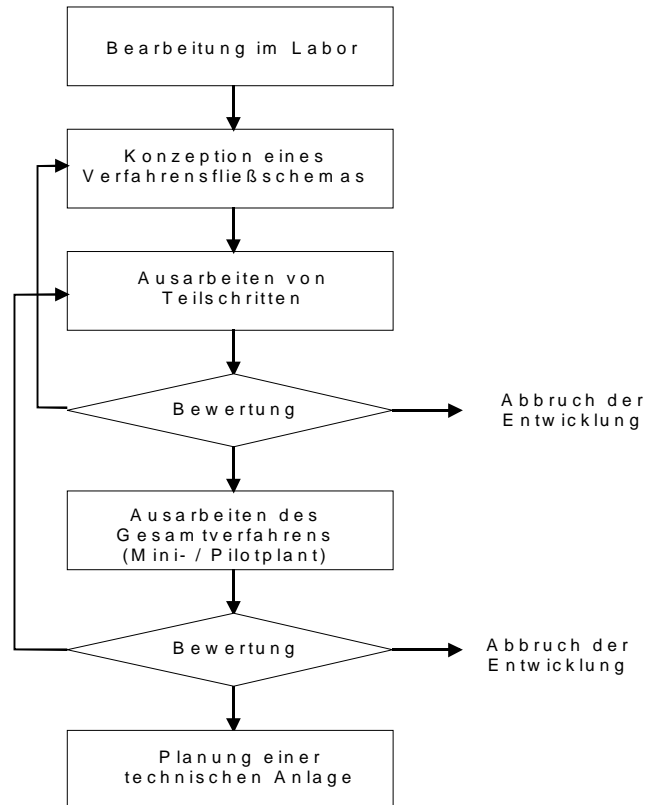


Abb. 3-30. Zyklischer Ablauf der Verfahrensentwicklung.

Während der Verfahrensentwicklung müssen daher viele Entscheidungen mit unvollständigen Kenntnissen getroffen werden, was eine grundsätzliche aber auch unvermeidliche Schwierigkeit darstellt. Die Beseitigung aller Unklarheiten vor der Verfahrensentwicklung wäre jedoch genauso falsch wie die technische Realisierung allein aus Labordaten.

Um das Risiko gering zu halten wird die Verfahrensentwicklung meistens in mehreren Stufen vollzogen (Abbildung 3-31). Ausgehend von der Laborsynthese wird ein erstes Verfahrenskonzept ausgearbeitet und die einzelnen Schritte separat getestet bzw. simuliert. Darauf aufbauend kann dann eine integrierte kontinuierliche Laboranlage, eine sog. Miniplant, konstruiert und betrieben werden, die für Produktionsmengen von wenigen 100 g / h ausgelegt ist aber schon eine vollständige Eduktvorbereitung, Aufarbeitung und die Stoffrückführungen beinhaltet. Wenn mit dieser Anlage das

Verfahrenskonzept bestätigt worden ist, kann jetzt im nächsten Schritt zu einer deutlich größeren Produktionsanlage (einige Kilogramm / h), der sog. Pilotanlage, übergegangen werden. Mit dieser Anlage ist es möglich die Kunden mit Produktmustern für anwendungstechnische Tests zu beliefern und ein höheres Maß an Sicherheit für den letzten Schritt, die Übertragung auf die technische Anlage, zu erhalten.

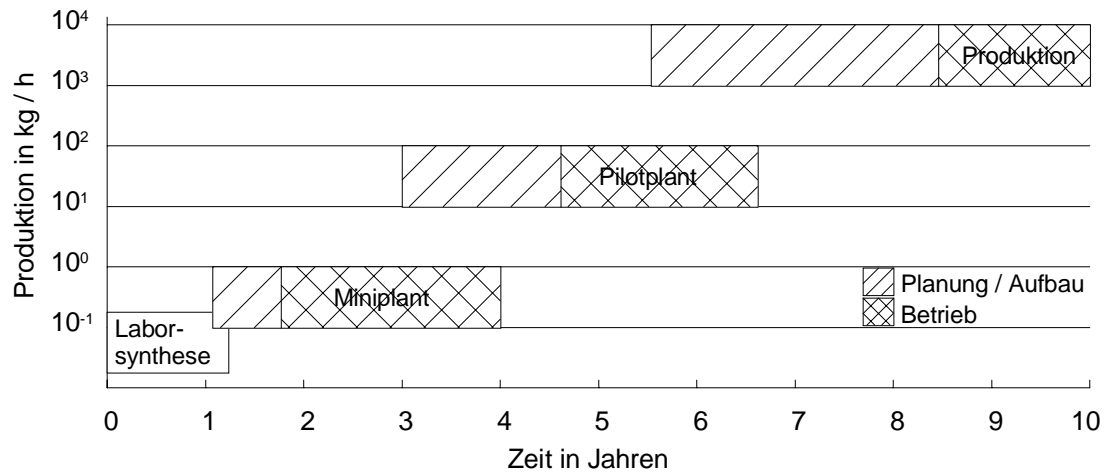


Abb. 3-31: Die Stufen einer typischen Verfahrensentwicklung. Die Zeitintervalle für Planung / Entwicklung und Betrieb können jedoch auch deutlich von den hier dargestellten abweichen.

Diese schrittweise Vorgehensweise bietet den Vorteil, daß Fehler, die bei der ersten Verfahrenskonzeption gemacht wurden oder noch nicht abschätzbar waren, im Stadium der Miniplant bzw. der Pilotplant noch relativ einfach und billig beseitigt werden können, während bei der fertiggestellten Produktionsanlage eine Korrektur immer mit großem Aufwand von Zeit und Geld durchgeführt werden muß.

Es entstehen jedoch auch Nachteile durch diese Zwischenschritte, denn es läßt sich viel Zeit und Geld sparen, wenn direkt von der Miniplant zu einer technischen Anlage vergrößert werden kann und keine zusätzliche Pilotplant notwendig ist. Hierzu müssen allerdings gesicherte Planungsunterlagen für diese Maßstabsvergrößerung (Faktor: ca. 10 000) zur Verfügung stehen. Die eingesparten Kosten der Pilotanlage sowie der Entwicklungszeit stellen jedoch einen großen Vorteil in der Wirtschaftlichkeit und am Markt dar. In der Tabelle 3-7 sind einige Vergrößerungsfaktoren für typische Verfahrensschritte zusammengestellt [160].

Tab. 3-7: Scale-up Faktoren einiger Reaktortypen und Trennverfahren.

<b>Reaktoren</b>	
Rohrbündelreaktor	> 10000
homogener Rohrreaktor	> 10000
homogener Rührkessel	> 10000
Blasensäule	< 1000
Wirbelschichtreaktor	< 100
<b>Trennoperationen</b>	
Rektifikation	< 50000
Absorption	< 50000
Extraktion	< 1000
Trocknung	< 50
Kristallisation	< 30

### 3.5.2 Verfahrensspezifische Informationen

Während der ersten Phase im Labor steht die Untersuchung der chemischen Reaktion im Mittelpunkt. Mit Beendigung dieser Phase und vor dem Beginn der eigentlichen Verfahrensentwicklung müssen jedoch noch weitere Informationen beschafft werden. Informationen, die das Verfahren selbst betreffen, werden als „verfahrensspezifisch“ bezeichnet, Informationen die Wechselwirkung der Anlage mit der Umgebung betreffen werden als „externe“ Informationen bezeichnet. Die wichtigsten Verfahrensunterlagen werden im folgenden erläutert [160 - 162]:

- Stoffdaten

Besonders in den letzten Jahren hat die genaue Kenntnis der Stoffdaten durch die zunehmende Verwendung von Simulationsprogrammen, deren Rechengenauigkeit von den vorhandenen Stoffdaten abhängt, an Bedeutung gewonnen. Aber auch Behörden und Öffentlichkeit verlangen zunehmend Informationen über Toxizität, Abbaubarkeit und Auswirkungen der an einem Verfahren beteiligten Stoffe auf die Umwelt. Neben den Stoffdaten von Reinstoffen, müssen auch die Stoffdaten von Mischungen beschafft werden, die bei Reaktionen und Trennoperationen auftreten. In der Regel können diese

Stoffwerte aus Tabellenwerken entnommen oder mit Formeln abgeschätzt werden, manchmal ist aber die experimentelle Bestimmung bzw. Überprüfung dieser Daten notwendig.

- Umsatz / Selektivität

Zu Beginn der Verfahrensentwicklung liegen meist erste Angaben zum Umsatz und zur Selektivität vor, die von den Reaktionsbedingungen (Druck, Temperatur, Konzentration, Reaktionszeit, Katalysator, Reaktionsführung) abhängig sind. Diese und andere spezielle Parameter können jedoch meist erst im Zuge der Verfahrensentwicklung festgelegt werden, wodurch sich auch Ausbeute und Selektivität noch ändern. Eine Optimierung beider Größen, und damit eine Maximierung der Ausbeute ( $= \text{Umsatz} \times \text{Selektivität}$ ), ist erst nach Kenntnis der Kinetik möglich und für die Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens von größter Bedeutung.

- Kinetik

Während der Laborphase werden die ersten Versuche häufig in diskontinuierlichen Ansätzen oder Rohrreaktoren durchgeführt. Für die Verfahrensentwicklung auf größere und eventuell anders geartete Reaktoren ist es wichtig möglichst quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Produktbildungsgeschwindigkeiten von den Prozeßparametern wie Druck, Temperatur, Katalysatorkonzentration usw. zu bekommen. Während dieser Phase wird meist aus Zeitgründen auf die Klärung des Reaktionsmechanismus und eines daraus abgeleiteten Geschwindigkeitsgesetzes verzichtet. Die hierfür erforderlichen detaillierten kinetischen Untersuchungen (Mikrokinetik) werden dann erst durchgeführt, wenn die Anlage schon in Betrieb ist.

Die Beschreibung des makrokinetischen Reaktionsablaufes, d. h. Überlagerung der chemischen Kinetik mit Stoff- und Wärmetransportvorgängen, ist hingegen möglich, wenn mehrere Versuche unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt wurden. Die als Resultat erhaltene, für einen begrenzten Bereich gültige, mathematische Beschreibung des zeitlichen Ablaufs des Umsatzes ist für die Verfahrensentwicklung zunächst ausreichend.



- **Reaktoren**

Obwohl der Reaktor hinsichtlich Platzbedarf und Preis oft den kleinsten Teil einer Anlage darstellt, ist er durch seine zentrale Funktion das Herzstück einer Anlage und beeinflusst die übrigen Anlagenteile wesentlich. Der Aufwand, um nicht umgesetzte Reaktanten zurückzuführen und Nebenprodukte abzutrennen ist oft beträchtlich, deshalb ist das Reaktordesign der wichtigste Schritt bei der Verfahrensentwicklung. Eine spätere Umstellung auf einen anderen Reaktortyp würde einem Rückschritt zu früheren Entwicklungsphasen entsprechen und wäre mit hohem finanziellen und zeitlichen Aufwand gekoppelt. Die Auslegung eines Reaktors erfolgt mit Hilfe der seit Mitte des 19. Jahrhunderts entwickelten Chemischen Reaktionstechnik [163] und ermöglicht die Auffindung des optimalen Betriebspunktes für eine gegebene Reaktion mit der erforderlichen Produktionsleistung. Der optimale Betriebspunkt ist ganz allgemein der Punkt mit der höchsten Kapitalrendite, bei einfachen Reaktionen entspricht dies dem maximalen Umsatz, bei komplexeren Reaktionen kommt zusätzlich noch eine Ausbeute- und Leistungsoptimierung hinzu.

Je nach den technischen Gegebenheiten kommen für ein- und dasselbe Verfahren mehrere Reaktortypen in Betracht. Zum Beispiel sind für gas-flüssig-fest-Reaktionen fünf Reaktortypen mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen bzw. Verwendungsmöglichkeiten bekannt [164]. In Tabelle 3-8 sind diese Reaktortypen mit ihren Eigenschaften aufgeführt.

Für die Reaktorauswahl spielen sicherlich reaktionstechnische Aspekte die wesentliche Rolle, es können jedoch auch sicherheitstechnische Gesichtspunkte eine höhere Priorität besitzen [163]. Weitere Auswahlkriterien sind wirtschaftliche Gründe sowie praxisbezogene, betriebliche (vorhandenes Know-how) und technologische Kriterien, z. B. die Katalysatorabtrennung.

Tab. 3-8: Eigenschaften der Reaktoren für gas-flüssig-fest-Reaktionen [164].

	Festbettreaktor		Suspensionsreaktor		
	Rieselreaktor	Sumpfreaktor	Rührkessel	Blasensäule	Fließbett
feste Phase	fixiert	fixiert	suspendiert		fluidisiert
Druckverlust	groß bei kl. Teilchen	gering	auch bei kl. Teilchen gering, nicht abhängig von den Fluidbelastungen		
rel. Gasgehalt	0,25 - 0,45	gering	0,2 - 0,3		wie Festbett
rel. Flüssiggehalt	0,05 - 0,25	hoch	0,7 - 0,8		
rel. Feststoffgehalt		0,5 - 0,7	< 0,1		
Kontakt zw. flüss. und fester Phase	nur bei hohen Flüss.beladungen befriedigend	gut	gut	gut	gut
Verweilzeitverteilung					
flüssige Phase	eng	enger als in	breit	breit	relativ eng
feste Phase	nahezu Propfenstrom	Blasensäule	vollst. Rückvermisch.	vollst. Rückvermisch.	relativ geringe Rückvermischung
Phasengrenzfläche	20 - 50 % d. geom. Oberfläche	ähnlich Rieselreaktor	100 - 1500 m²/m³	100 - 400 m²/m³	kleiner als bei RK und Blasensäule

#### • Betriebsweise

Im Laufe der Verfahrensentwicklung ist auch die Frage zu klären, ob die zukünftige Anlage kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben wird. Die kontinuierliche Betriebsweise bietet die Vorteile eines sehr gleichmäßigen Produktes, eine bessere Auslastung der Apparate durch den Wegfall von Füll- und Reinigungsoperationen und größere Betriebssicherheit. Die Kosten für die erforderliche Meß- und Regeltechnik sind bei der kontinuierlichen Verfahrensweise mit ca. 30 % der Apparatelkosten relativ hoch, daher ist diese Betriebsweise erst bei größeren Anlagen (ab ca. 10 000 t / a) rentabel. Wenn ein Verfahren jedoch sehr flexibel sein soll, so bietet sich die diskontinuierliche Betriebsweise an, z. B. um verschiedene Produkte in derselben Apparatur herzustellen. Auch genaueste Dosierungen von Zusätzen lassen sich bei dieser Verfahrensweise einfacher realisieren. Kleinere Anlagen werden daher in der Regel günstiger diskontinuierlich betrieben, eine Automatisierung eines solchen Betriebes ist dagegen meistens erheblich teurer als diejenige eines kontinuierlichen Betriebes.

- Fließschema

Basierend auf allen vorliegenden Informationen, wie Laborergebnisse, Patente usw., wird der Verfahrensablauf für alle Einzelschritte beschrieben und zum besseren Verständnis ein vorläufiges Fließschema angefertigt. Dieses noch stark vereinfachte Fließschema dient als Basis für den Verfahrensvergleich und zur Kontrolle, ob das Verfahren vollständig beschrieben ist. Anhand dieses Fließschemas kann nun eine Mengen- und Energiebilanz für eine beliebige Anlagengröße aufgestellt werden. Unter Berücksichtigung von Umsatz und Ausbeute erhält man Angaben über die Rohstoffmengen, die einzelnen Produktströme und die evtl. anfallenden Nebenprodukte.

### 3.5.3 Externe Informationen

- Rohstoffe

Sowohl die Rohstoffe selbst, als auch ihre Verfügbarkeit und Preisstruktur haben den Auf- und Ausbau der industriellen Chemie entscheidend mitgestaltet. In der chemischen Industrie werden aus sehr wenigen anorganischen und organischen Rohstoffen sehr viele Produkte hergestellt, deren Produktionskosten, besonders sensitiv auf die Verfügbarkeit und Preise der Rohstoffe reagieren. Da für die Herstellung eines Produktes in der Regel verschiedene Rohstoffqualitäten in Betracht kommen, muß für diese potentiellen Rohstoffe die Verfügbarkeit, Reinheit und der Preis immer auf dem neusten Stand gehalten werden. Die hiervon erhaltenen Abhängigkeiten des Preises von der Qualität, Verfügbarkeit oder geographischen Lage sind eine wichtige Informationsquelle für die Beurteilung der Herstellkosten.

- End- und Nebenprodukte

Für das Endprodukt müssen Bedarf, Preis und Spezifikation ermittelt werden, wobei hier aufgrund der Konkurrenzsituation mit starken zeitlichen Änderungen kalkuliert werden sollte. Die Spezifikation hat für die Verfahrensentwicklung besondere Bedeutung, denn eine Forderung wie „so rein wie möglich“ ist ungenügend, da die Entfernung der letzten Verunreinigungsspuren mit erheblichen Kosten verbunden ist. Meistens wird deshalb eine bestimmte Mindestreinheit oder ein zulässiger Verunreinigungsgrad definiert.

Da die Aufarbeitung von Nebenprodukten erhebliche Komplikationen im Verfahrensablauf verursachen kann, sollten diese möglichst vermieden werden. Die Nebenprodukte können, je nach Wirtschaftlichkeit, entweder vernichtet (Umwandlung in umweltfreundliche Produkte) oder gegen eine Gutschrift abgegeben werden. Hat die Vergütung für das Nebenprodukt einen bedeutenden Einfluß auf die Rentabilität des Endproduktes, so spricht man von einem „Koppelprodukt“. Für eine Anlage, die mehrere Produkte herstellt (Verfahrenskomplex), kommt zusätzlich noch die Unsicherheit des Marktes für das Nebenprodukt hinzu.

- Energie

Die wichtigsten Energiearten der technischen Chemie sind Wasserdampf, elektrische Energie und Brennstoffe; im weiteren Sinn zählen auch Kühlwasser, Kälteenergie und Druckluft dazu. Der Energiebedarf richtet sich nach der Produktionsleistung und ist ihr in etwa proportional. Wasserdampf ist der meistverwendete Energieträger zur Beheizung von Kolonnen, er ist relativ preisgünstig, verursacht keine Explosionsschutz-Probleme und ist über einen großen Temperaturbereich (ca. 100 bis 300 °C) verwendbar. Elektrische Energie wird hingegen hauptsächlich für Antriebszwecke, d. h. zum Fördern (Pumpen, Gebläse, Kompressoren), für mechanische Operationen (Zerkleinern, Mischen, Trennen) oder für Begleitheizungen (Frostschutz) verwendet.

#### **3.5.4 Verfahrensbewertung**

Während im letzten Kapitel Möglichkeiten zur sinnvollen Zusammenstellung von Verfahrensunterlagen vorgestellt wurden, sollen in diesem Kapitel die betrachteten Verfahren oder Verfahrensvarianten nach einigen Gesichtspunkten bewertet und ausgeschlossen werden. Idealerweise sollten schon vor Beginn der Planungsarbeiten möglichst viele Varianten ausgeschlossen werden, damit bei der Verfahrensentwicklung nur noch wenige Varianten beachtet werden müssen. Die folgenden Methoden sind zwar relativ grob, bieten jedoch eine ausreichend genaue Bewertung und können auch angewandt werden, wenn über die Verfahrensschritte noch relativ wenig bekannt ist [160 - 162].

- Kapazität

Unter der Anlagenkapazität versteht man die bei normalem Betrieb in einem Jahr erreichbare Produktionsleistung. Bei der Umrechnung der jährlichen Kapazität auf den stündlichen Durchsatz ist allerdings zu berücksichtigen, daß eine Anlage nicht im 24-Stunden-Dauerbetrieb laufen kann, da Wartungs-, Reparatur- und Füll- bzw. Entleerarbeiten anfallen. Es wird deshalb meistens eine feste Anzahl von Betriebsstunden (z. B. 8 000 h / a) angesetzt. In Sonderfällen kann die jährliche Betriebszeit von 8000 h auch beträchtlich unter- oder überschritten werden.

Die optimale Anlagenkapazität, d. h. die maximale Rendite erzielt man, wenn 3 bis 5 Jahre nach der Fertigstellung die Anlage zu 100 % ausgelastet ist. Aus diesem Grund ist es erforderlich den Marktbedarf des Produktes so exakt wie möglich zu extrapolieren, zumal die Planung aus genehmigungstechnischen Gesichtspunkten noch etwas früher erfolgen muß. Eine Prognose des Marktpotentials, die 7 bis 10 Jahre in die Zukunft reicht, ist deshalb nicht unüblich.

- Kostenschätzung

Zu Beginn und während der Verfahrensentwicklung ist eine zunehmend genauere Kostenschätzung für die Verfahrensbewertung überaus wichtig. In diesem Stadium der Entwicklung darf vor allem keine Kostenart vernachlässigt werden, da nur so festgestellt werden kann, welche Kosten relevant sind. Im folgenden werden die wichtigsten Kostenarten vorgestellt und die Gesichtspunkte zusammengefaßt, die für eine Verfahrensbewertung notwendig sind.

### *Entwicklungskosten*

Die Entwicklungskosten nehmen oft einen beträchtlichen Anteil an den Gesamtkosten des Projektes ein. Für eine neue Entwicklung werden ca. 50 % der Anlagenkosten als Entwicklungskosten veranschlagt. Eine ausreichend genaue Abschätzung dieser Kosten erhält man durch Klärung der folgenden Punkte:

- \* Wieviele Chemiker und Ingenieure sind wie lange beschäftigt?
- \* Die Erstellungskosten einer Technikumsanlage können aus einem groben Verfahrensfließbild abgeschätzt werden.
- \* Wie hoch sind die Betriebskosten, d. h. Betreuungspersonal, Entwicklungszeit?

### *Investitionskosten*

Zur Schätzung der Investitionskosten ist es zunächst erforderlich den Umfang der Anlage bzw. deren Grenzen eindeutig festzulegen, z. B. Produkt- und Eduktlager. Zur Erfassung des Kapitalbedarfes gibt es zahlreiche Möglichkeiten [165], die jedoch meistens eine genaue Kenntnis der verwendeten Apparate voraussetzen. Basierend auf den Arbeiten von Lang [166, 167] hat sich eine Methode etabliert, mit der die Investitionskosten mit einer Genauigkeit von 30 % berechnet werden können. Hierbei werden die Kosten aus durchschnittlichen Einzelapparatekosten berechnet, die mit einigen Faktoren korrigiert werden. Wilson hat nach dieser Methode die folgende Formel angegeben [168]:

$$I = \left( \frac{i}{i_0} f_K f_M f_T f_P \right) n P_K \quad (3-1)$$

- I*: Investitionssumme in Mio. DM  
*n*: Anzahl der Apparate  
*P<sub>K</sub>*: durchschn. Kostenanteil des Einzelapp. in Mio. DM (ohne Pumpen)  
*i/i<sub>0</sub>*: auf das Vergleichsjahr, für das *P<sub>K</sub>* ermittelt wurde, bezogener Preisindex  
*f<sub>K</sub>*: Kapazitätsfaktor  
*f<sub>M</sub>*: Materialfaktor  
*f<sub>T</sub>*: Temperaturfaktor  
*f<sub>P</sub>*: Druckfaktor

Für eine noch einfachere Abschätzung der Investitionskosten existiert eine weitere, der Wilson-Methode sehr ähnliche Vorgehensweise:

Es werden durchschnittliche Kosten pro Verfahrensteilschritt (Unit), d. h. nur Großapparate ohne Pumpen, Rohrleitungen, usw., angesetzt.

$$I = n K_U P \quad (3-2)$$

- I*: Investitionssumme in Mio. DM  
*n*: Anzahl der Units  
*K<sub>U</sub>*: durchschnittl. Kostenanteil pro Unit (ohne Pumpen)  
*P*: Produktionsleistung in t / a

*Rohstoffkosten*

Die Bedeutung der Rohstoffkosten für die Verfahrensschätzung kann sehr unterschiedlich sein. Bei Verfahren mit hoher Materialveredelung (Pharmaka) oder hohen Energiekosten ist der Rohstoffkostenanteil nicht so groß wie bei Bulkchemikalien aus der Petrochemie. Ausgehend von der gewählten Anlagenkapazität kann man den Rohstoffbedarf und damit die -kosten abschätzen. Allerdings kann es bei großen Anlagen auch vorkommen, daß durch die geplante Anlage die Rohstoffnachfrage erhöht wird und es somit zu einer Preisanpassung kommt, die nur schwer zu berücksichtigen ist. Auch falls die Rohstoffe aus dem eigenen Unternehmen stammen, verlagert sich lediglich das Problem der Marktbeeinflussung.

*Betriebsmittel*

Zu den Betriebsmitteln zählen die für den Betrieb der chemischen Anlage notwendigen Hilfsstoffe (Inertgas, Lösungsmittel, Wasser) und Energielieferanten (Wasserdampf, elektrische Energie, Brennstoffe). Da die Betriebsmittelkosten in der Regel proportional zu der Produktionsleistung sind, lassen sie sich einfach berechnen. Ihr Anteil an den Herstellkosten liegt meistens zwischen 15 und 20 % [169].

*Personalkosten*

Die Personalkosten in der chemischen Industrie können sehr unterschiedlich ausfallen und liegen zwischen 3 %, bei großen automatisierten Anlagen, und 25 %, bei kleinen Anlagen im Chargenbetrieb, der Herstellkosten.

*Sonstige Kosten*

Unter die Sonstigen Kosten fallen die Reparatur- und Wartungskosten, die jährlich etwa 3 - 6 % des investierten Kapitals betragen, Analysenkosten von ca. 10 - 20 % der Personalkosten, Forschungskosten in Höhe von 3 % des Umsatzes und alle übrigen Kosten (Werksleitung, Sozialeinrichtungen, usw.) mit 15 - 40 % der Personalkosten an.

- Rentabilität

Die in den vorigen Abschnitten beschriebene Kostenschätzung ermöglicht nun eine Wirtschaftlichkeitsrechnung. Sie gibt sowohl Auskunft darüber zu welchem Preis das Produkt herzustellen ist, als auch welches die Haupt-Kostenfaktoren sind, die bei der Verfahrensoptimierung besonders beachtet werden müssen. Falls sich die Kostenschätzung auf mehrere Verfahren erstreckt, kann durch die Wirtschaftlichkeitsrechnung das günstigste selektiert werden. Ein vielbenutztes Maß für die Rentabilität ist das „Return on Investment“ *ROI*:

$$ROI = \frac{\text{Erlös} - \text{Herstellkosten}}{\text{Investition}} \quad (3-3)$$



## 4 Experimenteller Teil

In den folgenden Kapiteln werden die beiden verwendeten Versuchsanlagen zur reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin sowie die HPLC-Analytik vorgestellt. Weiterhin wird auch auf Reaktionsbedingungen, -durchführung und Bewertungskriterien eingegangen.

### 4.1 Versuchsanlagen

Zur reduktiven Aminierung wurden zwei Versuchsanlagen aufgebaut:

Zum einen eine diskontinuierliche (Batch) Anlage, mit der es möglich ist, relativ schnell zu Ergebnissen zu gelangen. Diese Anlage ist besonders ideal für den Vergleich verschiedener Katalysatoren, orientierende Untersuchungen zu den Reaktionsparametern, reaktionsmechanistische Untersuchungen und zur Herstellung von repräsentativem Produktgemisch im Gramm-Maßstab.

Die zweite Anlage kann kontinuierlich betrieben werden und ist für den 24 h-Betrieb automatisiert. Mit dieser Anlage ist es möglich die Reaktionsgeschwindigkeit direkt zu bestimmen und den Reaktionsparametern zuzuordnen, ideal für eine kinetische Auswertung der Versuche. Durch die Automatisierung bietet die Anlage außerdem die Möglichkeit Langzeituntersuchungen der Katalysatoren durchzuführen. So lassen sich Aussagen über die Katalysator-desaktivierung und Reaktivierungskonzepte machen.

#### 4.1.1 Diskontinuierliche Hydrieranlage

Die diskontinuierliche Hydrieranlage besteht aus einem Batch-Reaktor mit einem Volumen von 113 mL, der über einen magnetisch gekoppelten Rührer und eine externe Ölbadbeheizung verfügt. Die Gasversorgung mit Wasserstoff und Stickstoff erfolgt durch zwei Druckgasflaschen über einstellbare Druckminderer. Ausgelegt ist die Apparatur für einen Maximaldruck von 250 bar und eine Temperatur von 100 °C, wobei der Druck und die Temperatur durch ein Manometer und ein Thermoelement im Reaktor gemessen werden und eine Berstscheibe mit einem Ansprechdruck von 250 bar zur

Sicherheit installiert ist. Um auch einen semi-batch-Betrieb zu ermöglichen, ist eine HPLC-Pumpe vorhanden mit der auch gegen den Systemdruck Eduktlösung in den Reaktor gefördert werden kann. Die Probenahme während der Reaktion erfolgt über eine mit einem Sintermetallfilter ( $2\text{ }\mu\text{m}$ ) versehene Edelstahlkapillare mit Feindosierventil. Ein weiterer Reaktor mit einem Volumen von 540 mL steht alternativ zu Verfügung, um größere Mengen des Produktgemisches herzustellen. In Abbildung 4-1 ist das Fließbild der diskontinuierlichen Hydrierapparatur dargestellt.

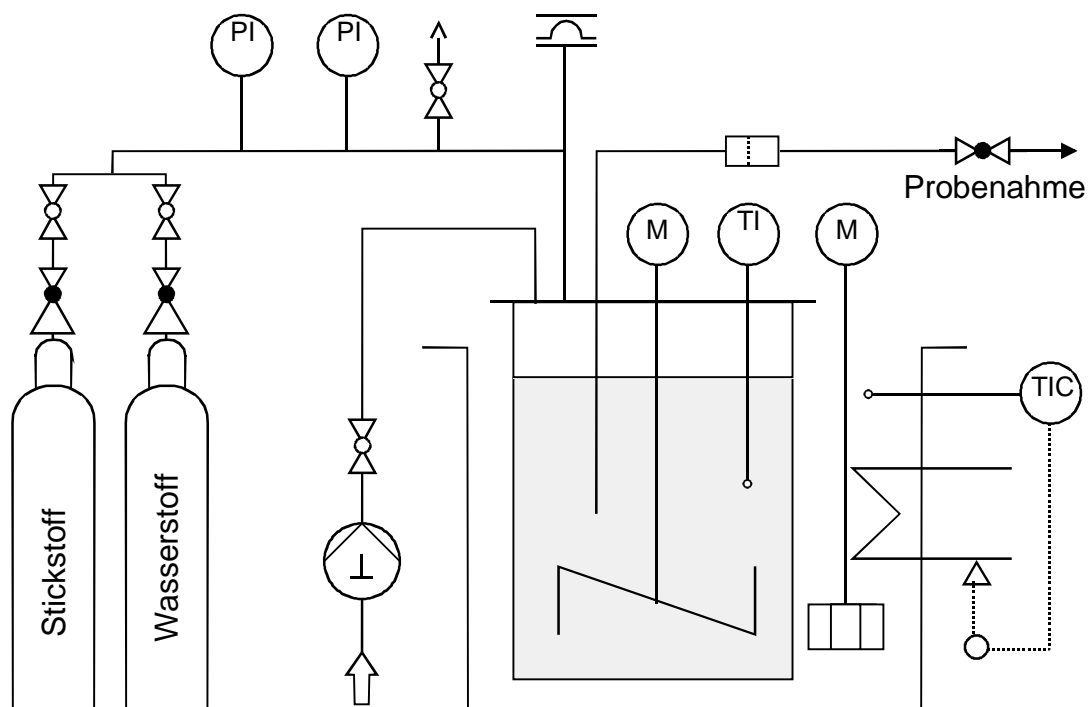


Abb. 4-1: Fließbild der diskontinuierlichen Hydrieranlage.

## 4.1.2 Kontinuierliche Hydrieranlage

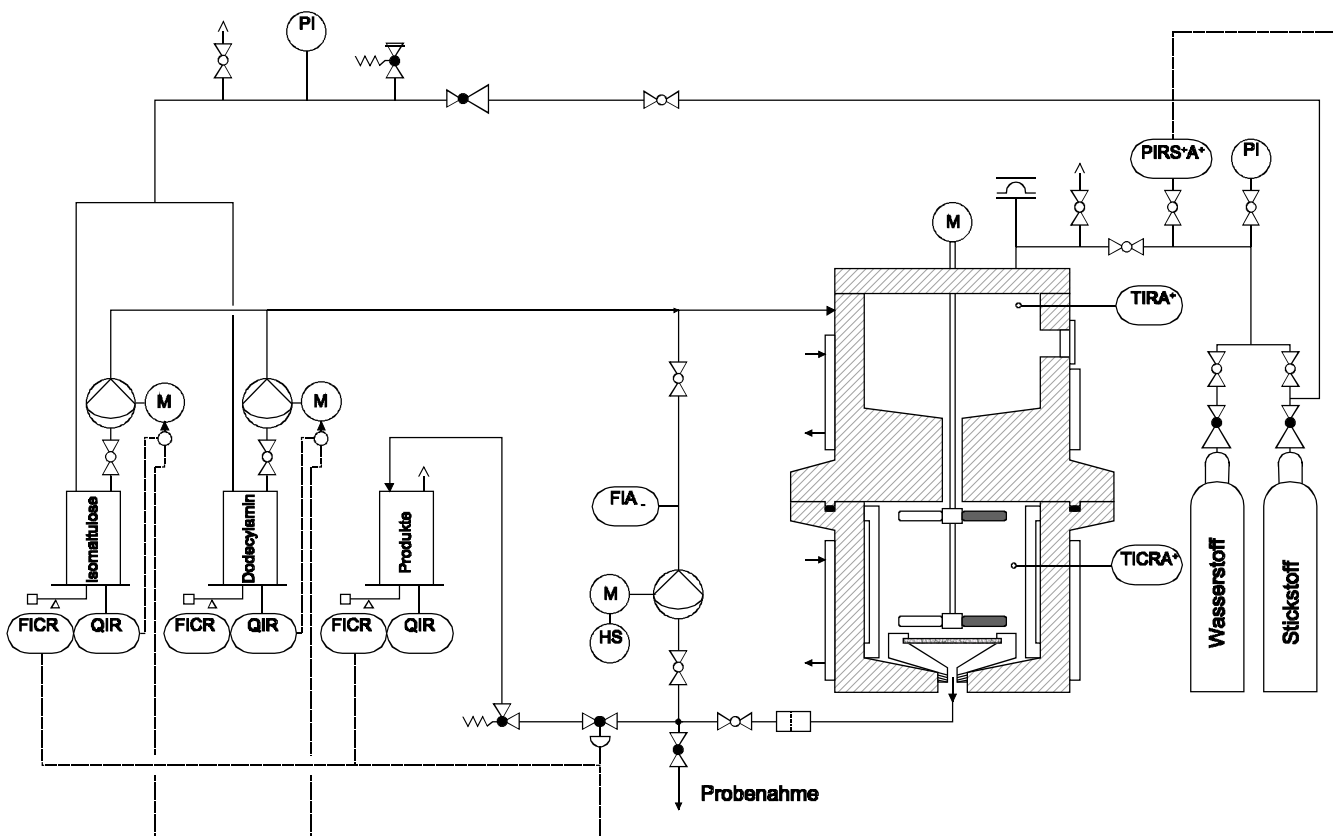
### 4.1.2.1 Hardware

Die kontinuierliche Apparatur besitzt als zentrales Element einen Kreislaufreaktor, der für den Betrieb mit Festbett und mit Suspensionskatalysator umgebaut werden kann. Für den Festbettbetrieb werden in der unteren Reaktorhälfte zwei Körbe für die Katalysatorpellets eingesetzt, während die obere Katalysatorhälte dazu dient, die Reaktionslösung mit Wasserstoff zu sättigen und keine Gasblasen an die

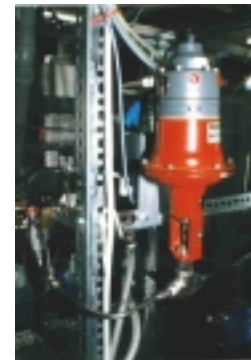
Katalysatorpartikel gelangen zu lassen. Bei dieser Betriebsweise wird der äußere Kreislaufstrom durch eine Membranpumpe mit vorgeschaltetem Filter aufrechterhalten, deren Förderleistung, und damit das Kreislaufverhältnis, über den Kolbenhub eingestellt werden kann. In der oberen Reaktorhälfte befindet sich außerdem ein Schauglas, mit dem der Füllstand kontrolliert bzw. eine evtl. vorhandene Schaumbildung beobachtet werden kann. Ein magnetisch gekoppelter Rührer, der sowohl im oberen wie auch im unteren Reaktorbereich für gute Konvektion in Verbindung mit vier Strömungsbrechern sorgt, ist zusätzlich bei beiden Katalysatorarten in Betrieb. Für die Verwendung der Anlage mit Suspensionskatalysatoren wird im unteren Reaktorteil anstelle der Katalysatorkörbe eine Sintermetallfritte (2  $\mu\text{m}$ ) zur Katalysatorabtrennung installiert. Die Flüssigphase befindet sich bei dieser Betriebsart nur im Reaktorunterteil, da eine gradientenfreie Durchmischung in den oberen Bereich nicht gegeben ist. Die Beheizung des Reaktors erfolgt durch einen Umlaufthermostaten, die Temperatur im Reaktor wird durch zwei Thermolemente ermittelt. Das Reaktorvolumen beträgt mit dem äußeren Kreislauf 303 mL und bei Suspensionsfahrweise im Reaktorunterteil 120 mL. Der Reaktor ist ausgelegt für einen Druck bis 250 bar und eine Temperatur von maximal 120 °C.

Der Reaktoreintrag erfolgt aus zwei 4-Liter Vorratsflaschen über Membranpumpen. Vor den eigentlichen Hydrierreaktor kann ein mit Hilfe eines Kryostaten kühlbarer Rohrreaktor mit veränderbarer Verweilzeit vorgeschaltet werden, indem die Vorreaktion (Bildung des Osylamins) ablaufen kann. Der Reaktorausstrag erfolgt in einer zweistufigen Entspannung über ein pneumatisch gesteuertes Regelventil und ein federbelastetes Ventil in eine weitere 4-Liter Vorratsflasche. Die Probenahme während der Reaktion erfolgt hier wiederum über ein Feindosierventil am Reaktorausgang.

Das Fließbild der kontinuierlichen Hydrierapparatur ist in Abbildung 4-2 gezeigt.



Reaktor



pneumatisches Regelventil



Vorratsbehälter mit Waagen



Eduktmembranpumpen



Computer und Interface

Abb. 4-2: Fließbild der kontinuierlichen Hydrierapparatur mit einigen Bildern der Einzelkomponenten.

#### 4.1.2.2 Software

Die Automatisierung der Anlage wurde mit einem PC und der Software „Visual Designer 3.0“ der Firma Intelligent Instrumentation durchgeführt. Diese Software bietet eine Entwicklungsumgebung, mit der es möglich ist, die unterschiedlichsten Aufgaben aus den Bereichen Meßdatenerfassung, Steuerung und Regelung zu lösen. Durch Kombination und Verkettung verschiedener Einzelfunktionen (Funktionsblöcke) lassen sich komplexe Programme für beliebige Anwendungen erstellen. Auf diese Weise wurde auch die Steuerung und Automatisierung der kontinuierlichen Hydrieranlage realisiert, die im folgenden näher beschrieben werden soll.

Die wichtigste Funktion ist der kontinuierliche Zu- und Abfluß der Reaktionslösung. Dazu stehen die 4-Liter Vorratsflaschen auf Waagen, deren Massensignale in kurzen Zeitintervallen ( 6 s) von dem PC erfaßt und in einen Massenstrom umgerechnet werden. Über Software-PID-Regler wird ein Massenstrom als Sollwert vorgegeben und von dem Regler ein Ausgangssignal erzeugt, welches über Frequenzumrichter die Pumpendrehzahl und damit ihre Förderleistung steuert. Der auf diese Weise konstant gehaltene Massenstrom am Reaktoreingang muß am Reaktorausgang wieder den Reaktor verlassen, um den Füllstand konstant zu halten. Hierzu wird über einen weiteren PID-Regler der Massenstrom von Ein- und Ausgang verglichen und mit dem pneumatisch gesteuerten Regelventil angeglichen. Zum Anfahren der Anlage können die Pumpen und das Ventil auch mit Handsteuerung gefahren werden.

Die Pumpe für den externen Kreislauf des Reaktors ist nicht frequenzgesteuert, sondern kann lediglich ein- und ausgeschaltet werden. In der Anlage sind weiterhin vier Temperaturmeßstellen (je zwei an Vorreaktor und Hydrierreaktor), ein Durchflußwächter für den äußeren Kreislauf, ein Druckmeßsensor für den Reaktordruck und ein Drucksensor mit Magnetventil für die Druckluftversorgung vorhanden. Der PC kann die Daten dieser Sensoren als Meßwerte anzeigen und einige davon werden in einem Meßprotokoll gespeichert. Dieses Meßprotokoll dient dazu, die Ursache von Störungen zu finden, die während des unbeaufsichtigten Betriebs eventuell auftreten. Es werden hierin neben der Uhrzeit die Massensignale der Waagen, der Reaktorfüllstand,

der Reaktionsdruck und die Temperaturen aufgezeichnet, so daß ersichtlich ist, wann und warum der Fehler aufgetreten ist.

#### **4.1.2.3 Sicherheit**

Die Automatisierung mit Hilfe des PCs bietet auch den Vorteil einer Realisierung hoher Sicherheitsanforderungen, denn es können alle relevanten Meßwerte überwacht und bei einer Grenzwertüber- oder -unterschreitung entsprechende Maßnahmen getroffen werden. Die kontinuierliche Hydrieranlage ist mit einem zweistufigen Alarmsystem ausgerüstet, welches in der ersten Stufe zu einer optischen und akustischen Alarmmeldung angeregt wird, während in der zweiten Stufe die Anlage abgeschaltet wird, d. h. alle Pumpen werden ausgeschaltet und das Regelventil wird geschlossen. Die erste Alarmstufe wird aktiviert wenn Temperaturen, Druckluft oder Füllstand ihren definierten Bereich verlassen, die Abschaltung der Anlage erfolgt bei einem Druckanstieg über 200 bar, einem Stromausfall oder einem Pumpenschaden.

### **4.2 Analytik**

Die Analyse der Reaktionsproben wurde mit Hilfe eines typischen Hochleistungsflüssigchromatographiesystems durchgeführt, welches von Schüttenhelm entwickelt [48] und von Cartarius [170] optimiert wurde. Aufgrund des breiten Produktspektrums bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin, war es nicht möglich alle im Reaktionsgemisch vorhandenen Pro- und Edukte mit dieser Apparatur zu analysieren. Die verwendete Reversed-Phase-Säule gestattet lediglich die Trennung von eher hydrophoben Substanzen. Die Analyse der hydrophilen Probenbestandteile wurde bei der Südzucker AG, Mannheim / Ochsenfurth durchgeführt.

#### **4.2.1 Hochleistungsflüssigchromatographie**

Das HPLC-System basiert auf einer analytischen Säule mit einer RP-C-18 Phase, der zum Schutz der Säulenpackung vor Verunreinigungen eine geeignete Vorsäule vorgeschaltet ist. Um einen hohen Probendurchsatz zu erreichen, erfolgt die Probenaufgabe mit einem Autosampler und die Detektion der Substanzen mit einem

Differenzbrechungsindex-Detektor. Sowohl die Säule als auch der Detektor werden für eine bessere Trennleistung bzw. eine konstante Basislinie auf 40 °C thermostatisiert. In Tabelle 4-1 sind die Trennparameter zusammengefaßt und in Abbildung 4-3 ist ein typisches Produktchromatogramm des Reaktionsgemisches der reduktiven Aminierung dargestellt. Aufgrund der im folgenden Kapitel beschriebene Charakterisierungsproblematik wurde zur Produktisolation auch eine semipräparative HPLC-Säule verwendet. Die einzelnen Fraktionen wurden hierbei mit Hilfe eines nach den Detektor geschalteten Fraktionensammlers akkumuliert.

Tab. 4-1: Zusammenfassung der Parameter des HPLC-Systems zur quantitativen Analyse von aminierten Reaktionsprodukten und n-Dodecylamin.

<b>Trennbedingungen</b>	Isokatisches System, Volumenstrom: 0,8 mL / min, Probeschleife: 50 µL, Probenkonzentration: < 1 mg / mL je Substanz, Säule und Detektor auf 40 °C temperiert
<b>Stationäre Phase (Säule)</b>	Zorbax SB-C-18-Phase, 250 x 4,6 mm, Fa. Rockland Technologies
<b>Mobile Phase (Eluent)</b>	40 Vol-% Acetonitril, 10 Vol-% Methanol und 50 Vol-% wäßrige Pufferlösung (6,66 g / L KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 7,0 mL NEt <sub>3</sub> , mit 85% iger H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> auf pH = 3 titriert)

Die in Abbildung 4-3 gezeigte Retentionsreihenfolge ist abhängig von den Wechselwirkungen, die jeweilige Substanz mit der stationären Phase der Säule und dem Eluenten aufweist. Die Größe des Saccharidrestes (polare Kopfgruppe) ist für die Wechselwirkungen mit dem Eluenten, die Länge der Alkylkette für die Wechselwirkungen mit der Säulenfüllung maßgeblich bestimmend. Dieses Verhalten führt dazu, daß die hydrophilen Zucker und Zuckeralkohole (Isomaltulose, Glucose, Isomalt, u. a.) nahezu keine Wechselwirkungen mit der stationären Phase zeigen und mit dem Lösungsmittel zusammen nach ca. 3 Minuten eluiert werden. Die aminierte Produkte werden hingegen in Abhängigkeit der Größe ihrer Kopfgruppe eluiert.

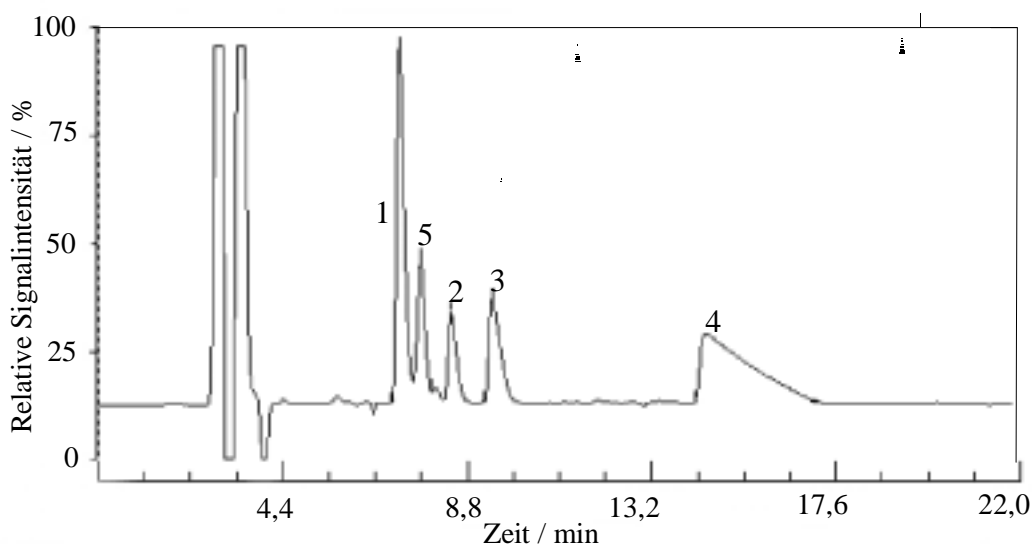


Abb. 4-3: Ein typisches Chromatogramm der Produktmischung bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin mit der Peakzuordnung.

1. DIA<sub>S</sub>-1 (Sorbit), 2. DGPA, 3. DGA, 4. DA, 5. Unbekannt (DIA<sub>M</sub>-1 od. DIA-2).

#### 4.2.2 Charakterisierungsproblematik

In Abbildung 4-3 ist der Peak mit der Nummer 5 zu sehen, der bislang trotz großer Bemühungen nicht eindeutig identifiziert werden konnte. In der Vorarbeit von Schüttenhelm [48] wurde erkannt, daß der als DIA-1 bezeichnete Peak aus mindestens zwei Signalen zusammengesetzt war. Unter den damaligen Trennbedingungen war jedoch eine ausreichende Auflösung der beiden Peaks nicht möglich, so daß sie summiert als DIA-1 ausgewertet wurden. Mit dem jetzt optimierten HPLC-System mit höherer Trennleistung sind die beiden Peaks deutlich voneinander getrennt, lediglich im unteren Bereich findet eine Überlagerung statt.

Die eindeutige Zuordnung von Peak Nr. 1 (Abb. 4-3) wurde mit Hilfe der Mischinjektion mit einem Standard des DIA-1-Sorbit-Epimeren (DIA<sub>S</sub>-1) durchgeführt, der durch reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin erhalten werden kann. Da sich Peak Nr. 1 durch Addition des synthetisierten DIA<sub>S</sub>-1 vergrößert, handelt es sich hierbei um das entsprechende Epimere.

Für den nicht identifizierten Peak Nr. 5 kommen aufgrund mechanistischer Überlegungen und des Retentionsverhaltens zwei Substanzen in Betracht, zumal die gesuchte Substanz



wegen der geringen Retentionsdifferenz eine große strukturelle Ähnlichkeit zu DIA<sub>S</sub>-1 haben sollte:

- \* DIA<sub>M</sub>-1 (Mannit-Epimer des N-n-Dodecylisomaltamin-1)
- \* DIA-2 (Sorbit + Mannitform des N-n-Dodecylisomaltamin-2)

Die folgenden Indizien sind leider kein Beweis für die eine oder die andere Struktur, sie tendieren jedoch etwas mehr zum DIA-2.

- In <sup>13</sup>C-NMR-Untersuchungen des Produktgemisches konnte kein Signal des im DIA-2 vorhandenen aminierten tertiären Kohlenstoffatom (55 – 60 ppm) gefunden werden. Das DIA-1 Signal (45 – 50 ppm) war hingegen anwesend (Abbildung 4-4).

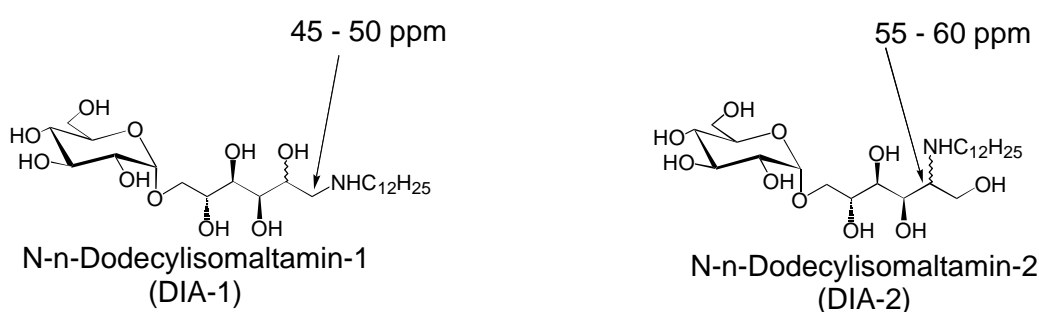


Abb. 4-4: Die unterschiedliche chemische Verschiebung der beiden aminierten Kohlenstoffatome von DIA-1 und DIA-2. Das DIA-2 Signal wurde im Produktgemisch nicht gefunden.

Aufgrund des komplexen NMR-Spektrums und der teilweise niedrigen Intensitäten, ist dieses Ergebnis lediglich ein Indiz.

- Unter bestimmten Reaktionsbedingungen entstehen während der Reaktion auch die aminierte C3-Fragmente des Glycerinaldehyds und Dihydroxyacetons in signifikanter Menge. In [48] wurde gezeigt, daß trotz des geringen strukturellen Unterschieds zwei Peaks zu erkennen sind, wobei der aminierte Aldehyd vor dem aminierten Keton eluiert, wie in Abbildung 4-5 gezeigt ist. Im Falle von DIA-1 und DIA-2, die den gleichen strukturellen Unterschied aufweisen, sollte die Retentionsreihenfolge ebenfalls Bestand haben.

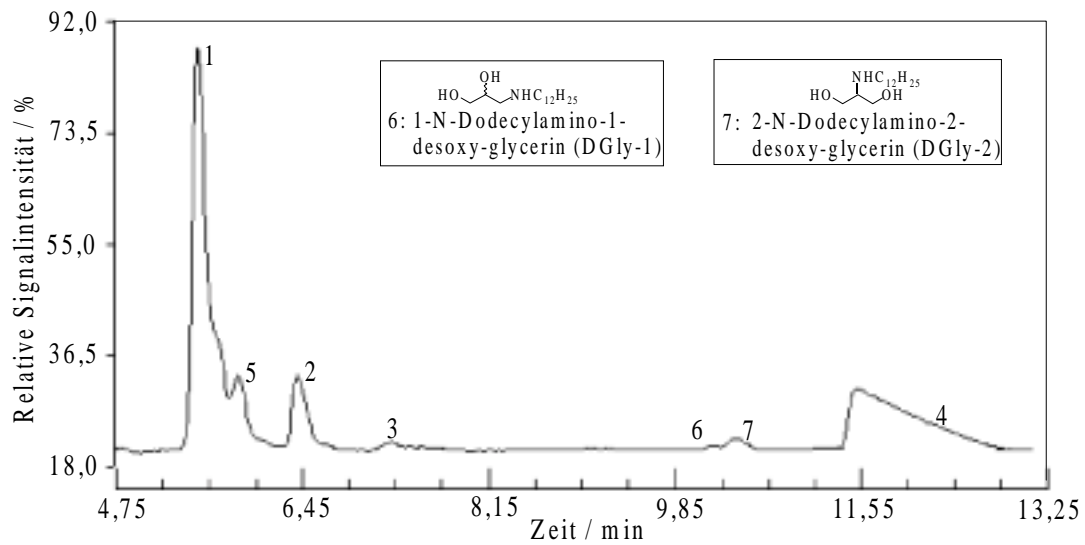


Abb. 4-5: Die aminierte C3-Fragmente werden in folgender Reihenfolge eluiert: 1. Aminierte Glycerinaldehyd, 2. Aminierte Dihydroxyacetone.

- Eine zusätzliche Schulter an der rechten Seite von Peak 1, d. h. eine Substanz die zwischen DIA<sub>S</sub>-1 und Peak 5 eluiert, tritt unter manchen Reaktionsbedingungen auf (Abbildung 4-6). Aufgrund der noch geringeren Retentionszeitdifferenz zu DIA<sub>S</sub>-1 sollte die dafür verantwortliche Substanz strukturell noch näher zu DIA<sub>S</sub>-1 stehen. Hierfür böte sich das DIA<sub>M</sub>-1 Epimer an.

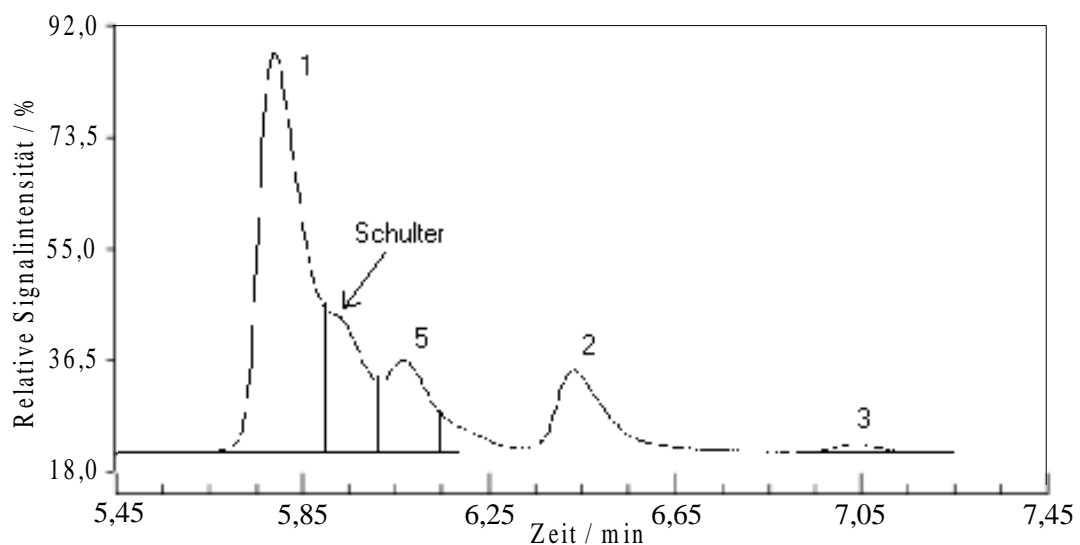


Abb. 4-6: Eine zusätzliche Schulter zwischen dem DIA<sub>S</sub>-1-Peak und Peak 5 deutet auf eine Substanz hin, die kleinere Strukturunterschiede zum DIA<sub>S</sub>-1 besitzt als die von Peak 5. Man könnte die Schulter deshalb dem DIA<sub>M</sub>-1 Epimer und Peak 5 dem DIA-2 zuordnen.

Ein Aufklärung, welche Substanz für den Peak 5 verantwortlich ist kann aufgrund dieser Indizienlage noch nicht gemacht werden. Eine eindeutige Identifikation ist hingegen möglich, wenn der Peak 5 aus dem Produktgemisch isoliert werden könnte oder eine der beiden möglichen Substanzen synthetisch zugänglich ist. Aus diesem Grund wurden einige weiterführende Versuche zur Beweisfindung unternommen, die aber auch nicht zu dem gewünschten Ergebnis geführt haben:

So wurde die Isolierung von Peak 5 durch präparative Säulenchromatographie (Kieselgel bzw. Ionentauscher, siehe auch Kapitel 8.3) und semipräparative HPLC versucht sowie die Darstellung von DIA-2 durch doppelte reduktive Aminierung von Isomaltulose mit Hydrazin und Laurinaldehyd gemäß Abbildung 4-7 [170].

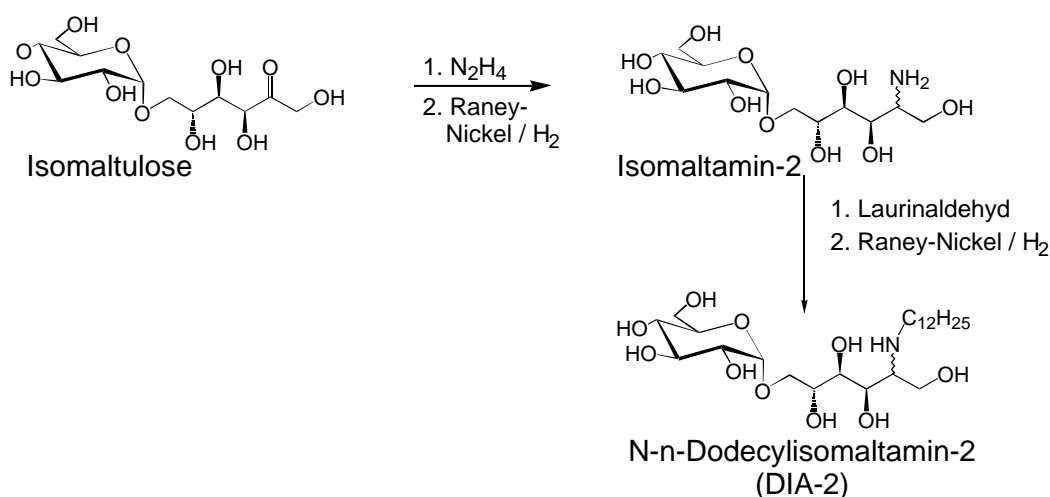


Abb. 4-7: Reaktionsweg zur Darstellung von DIA-2 durch reduktive Aminierung von Isomaltulose mit Hydrazin und Laurinaldehyd.

### 4.2.3 Kalibrierung

Zur quantitativen Analyse wurden eine regelmäßige Kalibrierung mit Referenzsubstanzen durchgeführt (vgl. Anhang, Kapitel 8.2.1). Während n-Dodecylamin (Fa. Fluka) als Referenz zur Verfügung stand, mußten die aminierten Produkte DIA<sub>S</sub>-1 und DGA durch reduktive Aminierung von Isomaltose und Glucose mit n-Dodecylamin hergestellt werden. Die Darstellung ist im Anhang, Kapitel 8.2.1 beschrieben. Die Präparation des DIA<sub>S</sub>-1 gelingt nicht mit 100 % Ausbeute, denn es entstehen dabei geringe Anteile von DGPA und DGA. Aus diesem Grund wurden diese Verunreinigungen durch dreifache iterative Konzentrationsbestimmung herausgerechnet. Das aminierte C9-Fragment

DGPA ist präparativ nicht zugänglich. Die Kalibrierung wurde deshalb mit einem in der Kohlenhydratchemie üblichen Verfahren, der „partiellen Kalibrierung“ durchgeführt [48]. Hierbei wird das Detektorsignal auf eine Struktureinheit z. B. CHOH oder CH<sub>2</sub> bezogen und kann somit unter Annahme einer linearen Abhängigkeit für Moleküle mit unterschiedlicher Zahl dieser Struktureinheiten interpoliert werden. Zur Kalibrierung des Peaks Nr. 5, der vermutlich entweder durch das DIA<sub>M</sub>-1 Epimer oder DIA-2 hervorgerufen wird, ist durch diese Vorgehensweise die Kalibrierfunktion des DIA<sub>S</sub>-1 Epimeren gültig, da die Anzahl der Struktureinheiten gleich ist.

#### 4.2.4 Auswertung der Chromatogramme

Zur Auswertung der Chromatogramme wurde die Fläche der jeweiligen Peaks durch manuelles setzen der Integrationsgrenzen berechnet. Da einige Peaks trotz der optimierten Trennbedingungen nicht vollständig separiert werden (Basislinientrennung), wurde hier eine senkrechte Linie im Signalminimum zwischen beiden Peaks als Begrenzung verwendet. Diese Technik wurde hauptsächlich zwischen den Peaks 1 und 5 und den beiden aminierten C3-Fragmenten verwendet. Aufgrund der oben beschriebenen Charakterisierungsproblematik handelt es sich bei den unbekannten Produktpeaks Nr. 5 und der Schulter von Peak Nr. 1 vermutlich um Isomere des DIA<sub>S</sub>-1. Die einzelnen Peakflächen wurden deshalb summiert und als DIA-Signal zusammengefaßt. Um eventuell zu einem späteren Zeitpunkt die Peaks einzeln auszuwerten, wurden die Peakflächen jedoch getrennt gespeichert.

Die Proben wurden zur Verkleinerung des statistischen Fehlers jeweils dreimal injiziert und die Peakflächen gemittelt. Dadurch ist die quantitative Bestimmung von n-Dodecylamin mit einem Fehler von  $\pm 7\%$ , die der aminierten Produkte von  $\pm 5\%$  möglich.

#### 4.2.5 Probenstabilität und Probenvorbereitung

Durch die zahlreichen möglichen Nebenreaktionen, besonders im alkalischen Reaktionsmilieu, ist es höchst wahrscheinlich, daß die Proben nach ihrer Entnahme einer Veränderung unterliegen. Wie Untersuchungen hierzu gezeigt haben, verändert sich

besonders die Konzentration von n-Dodecylamin durch Reaktion zu mit der verwendeten Analytik nicht erfaßbaren Produkte. Dieses Verhalten tritt jedoch nur bei unverdünnten Proben und Temperaturen  $> 20\text{ °C}$  auf, so daß die Proben immer sofort verdünnt und idealerweise gleich anschließend analysiert oder im Kühlschrank aufbewahrt wurden. Die auf diese Weise gelagerten Proben zeigten selbst nach mehreren Tagen keine signifikante Veränderung ihrer Zusammensetzung.

Die aus dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben wurden zur Abtrennung von Katalysatorpartikeln vor der Analyse membranfiltriert.

## 4.4 Reaktionsbedingungen

### 4.4.1 Diskontinuierliche Hydrierapparatur

Die Reaktionsbedingungen in der Batch-Apparatur wurden in Anlehnung an die Arbeit von Cartarius [170] gewählt. Als Basis wurden Standardreaktionsbedingungen definiert, die einerseits zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit und andererseits zum Vergleich von Katalysatoren bzw. reaktionsmechanistische Untersuchungen verwendet wurden. Die Standardreaktionsbedingungen sind in Tabelle 4-2 zusammengefaßt.

Tab. 4-2: Standardreaktionsbedingungen der diskontinuierlichen Hydrierapparatur. Die Konzentrationen beziehen sich auf Raumtemperatur (23 °C).

Eduktkonzentrationen: Isomaltulose:	266,2 mmol / L
n-Dodecylamin:	89,9 mmol / L
Molares Eduktverhältnis (IMU/DA):	3
Lösungsmittel:	50 % (L L <sup>-1</sup> ) Wasser / 2-Propanol
Reaktionsvolumen:	80 mL
Katalysatormasse:	0,9 g
Wasserstoffdruck:	150 bar
Reaktionstemperatur:	50 °C
Dauer:	24 h
Rührerdrehzahl:	480 min <sup>-1</sup>
pH-Wert:	11

#### 4.4.2 Kontinuierliche Hydrierapparatur

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine kontinuierliche Hydrierapparatur konstruiert und aufgebaut; somit konnten die Reaktionsbedingungen nicht von Vorarbeiten übernommen werden. Es mußte deshalb eine Optimierung der Reaktionsparameter durchgeführt werden, wobei zunächst als Basis die Reaktionsbedingungen aus der diskontinuierlichen Batchapparatur verwendet wurden.

Die Edukte Isomaltulose und n-Dodecylamin wurden getrennt in der jeweiligen Lösungsmittelkomponente gelöst, d. h. Isomaltulose in Wasser (0,532 mol / L) und n-Dodecylamin in 2-Propanol (0,180 mol / L). Als Referenzkatalysator wurde der aus der Batch-Anlage schon bekannte Raney-Nickel-Suspensionskatalysator verwendet, von dem zunächst 5,0 g eingewogen wurden. Der Massenstrom der Edukt pumpen wurde auf 3 g / min eingestellt, wodurch sich eine mittlere Verweilzeit von 33 min ergibt. Die weiteren Reaktionsparameter waren identisch mit denen der Vorarbeiten [48, 170]:

Wasserstoffdruck:	150 bar
Temperatur (Reaktor):	50 °C
Temperatur (Osylaminreaktion):	10 °C
Rührerdrehzahl:	500 min <sup>-1</sup>

Diese anfangs gewählten Reaktionsparameter führten in den folgenden Versuchen zu einigen Problemen, die zur Optimierung der Bedingungen führten:

- Am Mischungspunkt der beiden Eduktströme, d. h. am Eingang des Osylaminreaktors, kam es nach wenigen Stunden Betriebszeit zu einer Verstopfung der Leitung, verursacht durch die Kristallisation von Isomaltulose. Als Ursache dieses Problems wurde zunächst vermutet, daß durch die niedrige Temperatur am Osylaminreaktor die Löslichkeit der Isomaltulose abnimmt und dadurch auskristallisiert. Daraufhin wurden weitere Versuche mit höheren Mischungstemperaturen und verdünnteren Lösungen durchgeführt, die jedoch weiterhin das Problem nicht beheben konnten. Schließlich wurde dazu übergegangen die Reaktanten nicht mehr in den Lösungsmittelkomponenten, sondern in

dem Gemisch aus 50 % Wasser / 2-Propanol vorzulegen, wodurch die Leitungsverstopfung nicht mehr auftrat.

- In diesen ersten Testreaktionen waren die erzielten Ausbeuten und Umsätze generell sehr niedrig ( $< 8\%$ ), wodurch die analytische Bestimmung der Konzentrationen im Reaktionsaustag nur mit großem Fehler möglich war. Durch schrittweise Optimierung wurde zunächst die mittlere Verweilzeit auf 125 Minuten erhöht, indem der Massenstrom von 3 auf 0,8 g / min reduziert wurde. Weiterhin wurde die Katalysatormasse von 5 auf 20 g Raney-Nickel vergrößert und die Reaktionstemperatur von 50 auf 55 °C angehoben. Durch diese Veränderungen konnte der Umsatz an n-Dodecylamin auf 25 % gesteigert und Proben mit ausreichender Genauigkeit analysiert werden.

Im Anschluß an diese Optimierung konnten neue Standardreaktionsbedingungen aufgestellt werden, unter denen der Raney-Nickel-Katalysator getestet werden sollte (Tabelle 4-3).

Tab. 4-3: Die optimierten Standardreaktionsbedingungen für die Untersuchungen am Raney-Nickel-Katalysator. . Die Konzentrationen beziehen sich auf Raumtemperatur (23 °C).

Eduktkonzentrationen: Isomaltulose:	0,186 mol / L
n-Dodecylamin:	0,055 mol / L
Molares Eduktverhältnis (IMU/DA):	3,4
Lösungsmittel:	50 % (L L <sup>-1</sup> ) Wasser / 2-Propanol
Massenstrom:	0,8 g / min
mittl. Verweilzeit:	125 min
Katalysatormasse:	20,0 g
Wasserstoffdruck:	150 bar
Reaktionstemperatur:	55 °C
Reaktionsvolumen:	100 mL
Rührerdrehzahl:	500 min <sup>-1</sup>
pH-Wert:	11

## 4.5 Versuchsdurchführung

### 4.5.1 Diskontinuierliche Hydrierapparatur

Die Durchführung der Versuche in der Batch-Apparatur wurde immer nach demselben Schema durchgeführt. Durch unterschiedlichen Reaktionsparameter (molares Eduktverhältnis, Temperatur) ergeben sich lediglich geringe Unterschiede von der hier beschriebenen Vorgehensweise.

9,60 g (26,7 mmol) Isomaltulose ( $M_r$   $[C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O] = 360,31$  g / mol) werden in 35 ml Wasser unter Rühren gelöst und 1,80 g (9,71 mmol) n-Dodecylamin ( $M_r$   $[C_{12}H_{27}N] = 185,36$  g / mol) werden in 35 ml 2-Propanol gelöst. Beide Lösungen werden in einem 100 mL Meßzylinder zusammengegeben und die beiden Ansatzgefäße mit dem Lösungsmittelgemisch (Wasser / 2-Propanol, 1:1) solange ausgespült, bis das Gesamtvolumen im Meßzylinder 100 mL beträgt. Dadurch stellt sich eine Konzentration des Zuckers von 266,7 mol/L und des Amins von 97,1 mol / L ein. Nach kurzem Rühren dieser Lösung werden 80 mL in den auf 50 °C vortemperierten Autoklaven (Volumen 113 ml) überführt und 4 % ( $g_{Kat} g_{IMU}^{-1}$ ) Katalysator dazugegeben. Die Katalysatormasse bezieht sich dabei auf die Masse der Trockensubstanz des Katalysators, da Katalysatoren mit unterschiedlichen Wassergehalten verwendet wurden. Nach dem zügigen Einbau des Autoklaven in die Hydrieranlage, wird zunächst dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff unter stetiger Erhöhung des Druckes gespült. Die Hydrierung erfolgt über einen Zeitraum von 24 h bei 150 bar und 50 °C. Während der Reaktion werden Proben genommen, indem zunächst die Probenahmeleitung mit Reaktionslösung gespült wird (ca. 0,3 mL) und danach eine Probe (ca. 0,4 mL) abgefüllt wird. Die Probe wird sofort membranfiltriert und zur Analyse verdünnt. Zusätzlich wurde noch vor dem Einbau des Reaktors eine Probe der Reaktionslösung entnommen, um die exakte Ausgangskonzentration des n-Dodecylamins zu bestimmen. Nach Beendigung der Reaktion wird der Katalysator abfiltriert und die Rohproduktlösung entweder am Rotationsverdampfer bei 35 °C unter Vakuum vorsichtig eingeengt und anschließend gefriergetrocknet oder verworfen.



### 4.5.2 Kontinuierliche Hydrierapparatur

Die kontinuierliche Hydrierapparatur wurde mit teilweise sehr unterschiedlichen Reaktionsparametern betrieben. Aus diesem Grund soll hier an Hand eines Standardansatzes die prinzipielle Versuchsdurchführung, mit den in Kapitel 4.4.2 beschriebenen Reaktionsbedingungen, aufgezeigt werden.

In einer 4 L Vorratsflasche werden 537,4 g Isomaltulose (1,49 mol) ( $M_r$  [ $C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ ] = 360,31 g / mol) in 1,87 L Wasser und 1,87 L 2-Propanol gelöst und in einer weiteren 4L-Vorratsflasche werden 82,1 g (0,44 mol) n-Dodecylamin ( $M_r$  [ $C_{12}H_{27}N$ ] = 185,36 g / mol) in 1,97 L Wasser und 1,97 L 2-Propanol bei Raumtemperatur (23 °C) gelöst. Die durch den Mischungsvorgang entstehenden Gasblasen werden durch eine 15-minütige Entgasung im Ultraschallbad entfernt. Die Vorratsflaschen werden anschließend auf den Waagen plziert, der obere Gasraum in den Flaschen mit Stickstoff gespült und mit einem Vordruck von 1 bar Stickstoff beaufschlagt. Der Katalysator (20,0 g Raney-Nickel, feucht) wird direkt in den Reaktor eingewogen und ca. 100 mL Lösungsmittel (Wasser / 2-Propanol, 1:1) dazugegeben (bis zur Markierung im Reaktor). Nach dem zügigen Einbau des Reaktors in die Hydrieranlage, wird zunächst dreimal mit Stickstoff und anschließend dreimal mit Wasserstoff unter stetiger Erhöhung des Druckes gespült. Nachdem auch der Rührer und die Reaktorheizung eingeschaltet sind, vollzieht sich die weitere Versuchsdurchführung am Computer. In Abbildung 4-8 ist ein Bild des Steuerbildschirmes zu sehen.

Zum Anfahren der Anlage wird zunächst der Alarm ausgeschaltet und die Versuchsparameter eingestellt. Hier können die Massenströme der Edukt-pumpen, die Grenzwerte für Temperatur und Druck und ein Dateiname für die Meßdatenerfassung vorgegeben werden. Nachdem die Waagen tariert sind, können die Edukt-pumpen angeschaltet und durch PID-Regler auf ihren Betriebspunkt gefahren werden. Anschließend kann auch das Regelventil am Reaktorausgang seine Funktion übernehmen. Nach wenigen Minuten haben die Regelstrecken die gewünschten Betriebsbereiche erreicht und die Alarmfunktion kann zugeschaltet werden. Von nun an läuft die Anlage automatisiert.

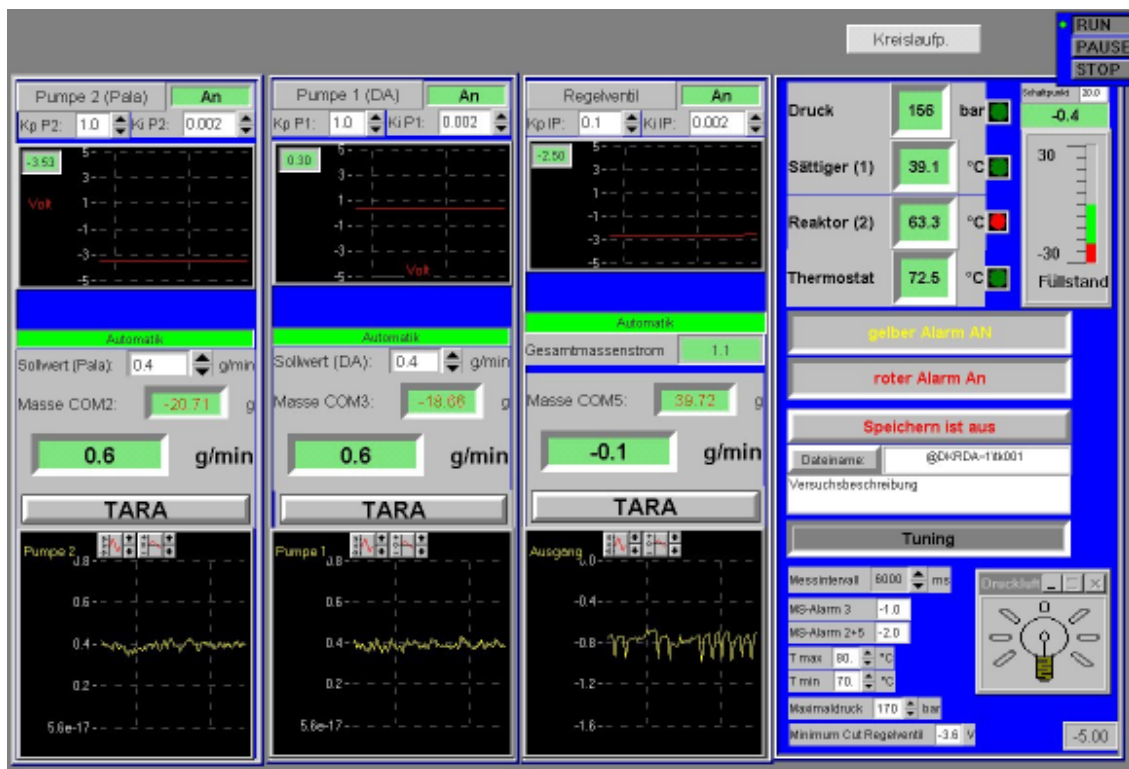


Abb. 4-8: Screenshot der automatischen Steuerung der kontinuierlichen Hydrieranlage.

Während der Versuche werden ca. 4 Proben pro Tag der Reaktionslösung entnommen, indem zuerst die Probenahmeleitung gespült (ca. 0,8 mL), und danach die Probe entnommen (ca. 0,4 mL) und zur Analyse verdünnt wird. Zum Ausgleich des entnommenen Probenahmevolumens wird der Füllstand im Reaktor durch manuelle Steuerung wiederhergestellt.

#### 4.6 Bewertungskriterien

Zur Auswertung der Experimente ist es erforderlich die Reaktion nach bestimmten Kriterien zu beurteilen. Dazu werden der Umsatz an n-Dodecylamin sowie die Ausbeute und die Selektivität der Produkte berechnet. Da mit der hier verwendeten HPLC-Apparatur die Konzentrationen von Isomaltulose und während der Reaktion entstehender Zucker und Zuckeralkohole nicht analytisch erfaßt werden können, sind die berechneten Produktselektivitäten und Ausbeuten immer auf die umgesetzte bzw. eingesetzte Menge an n-Dodecylamin bezogen. Aus diesem Grund ist die Bestimmung von Produktselektivitäten bei Ansätzen mit einem DA-Überschuß nicht möglich, da die

Selektivität definitionsgemäß immer auf die im stöchiometrischen Unterschub eingesetzte Komponente bezogen ist. Ein zusätzliches Problem entsteht dadurch, daß n-Dodecylamin nicht nur in die von der hier verwendeten HPLC-Apparatur analysierbaren Produkte reagiert, sondern auch in nicht analysierbare Nebenprodukte (Maillard-Reaktion). Der n-Dodecylaminsatz, der im Idealfall genauso groß sein sollte wie die Produktausbeute, ist deshalb in den meisten Fällen größer als die erzielte Produktausbeute. Die Größe dieser Umsatz-Ausbeute-Differenz läßt sich jedoch zusätzlich als Maß für die abgelaufenen Nebenreaktionen heranziehen.

Aufgrund der erörterten Diskrepanz zwischen Ausbeute und Umsatz ist es bei der Betrachtung der Ergebnisse generell erforderlich neben Umsatz und Selektivität auch die Produktausbeute als Bewertungskriterium zu beachten, da die üblicherweise gültige Beziehung  $A_A = U_{DA} S_A$  hier nicht gilt. In der folgenden Tabelle 4-4 sind die Formeln zur Bestimmung von DA-Umsatz, Produktausbeute und Produktselektivität zusammengefaßt. Ein weiteres Bewertungskriterium ist der ebenfalls in Tabelle 4-4 aufgeführte produktbezogene Umsatz an Isomaltulose, der widerspiegelt, wieviel der eingesetzten Isomaltulose in die (Tensid-)Produkte überführt wurde.

Tab. 4-4: Bewertungskriterien zur Auswertung der Experimente.

Umsatz n-Dodecylamin	$U_{DA} = 1 - \frac{c_{DA}}{c_{DA,0}}$	$c_{DA,0}$ : Ausgangskonzentration DA
Produktselektivität	$S_A = \frac{c_A}{c_{DA,0} - c_{DA}}$	$c_{DA}$ : Konzentration DA zur Zeit $t$
Produktausbeute	$A_A = \frac{c_A}{c_{DA,0}}$	$c_A$ : Konzentration des Produktes A zur Zeit $t$
Produktbezogener Umsatz Isomaltulose	$U_{IMU} = \frac{\sum c_A}{c_{IMU,0}}$	$c_{IMU,0}$ : Ausgangskonzentration IMU
Differenz aus $U_{DA}$ und Gesamtproduktausbeute	$\Delta UA = U_{DA} - \sum A_A$	

Die in Tabelle 4-4 aufgeführten Bewertungskriterien sind sowohl für die diskontinuierliche als auch für die kontinuierliche reduktive Aminierung gültig. Die jetzt folgenden Kriterien sind hingegen nur für eine der beiden Anlagen gültig.

In der Batch-Apparatur ist es zum Vergleichen von Katalysatoren unter Umständen erforderlich ein Maß für die Aktivität des Katalysators zu definieren, da die Reaktion nach 24 Stunden – nach dieser Zeit wurden die oben vorgestellten Kriterien berechnet – auch mit verschiedenen Katalysatoren zu einem ähnlichen Ergebnis führte, jedoch wurde dieses mehr oder weniger schnell erreicht. Eine Möglichkeit zur Beurteilung dieses Verhaltens ist die Bestimmung der Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bzw. Anfangsaktivität  $A_0$ , d.h. die Ermittlung der Anfangssteigung des zeitlichen Konzentrationsverlaufes von n-Dodecylamin oder der Produkte. Da zu Beginn der Reaktion eine Adsorption von Reaktanten und Produkten stattfindet, wird eine lineare Regression innerhalb des Zeitintervalls von 1 bis 4 Stunden durchgeführt. Aufgrund der schon erwähnten Nebenreaktionen des n-Dodecylamins ist die Bestimmung der Anfangsaktivität für das Hauptprodukt DIA am geeignetsten. Die Anfangsaktivität ist definiert als:

Anfangsaktivität	$A_0 = \frac{c_{DIA, t=4} - c_{DIA, t=1}}{3 \text{ h}}$	$c_{DIA, 4h}$ : Konzentration DIA nach 4 h $c_{DIA, 1h}$ : Konzentration DIA nach 1 h
------------------	---	--

Die kontinuierliche Hydrieranlage bietet hingegen den Vorteil der direkten Bestimmung von Reaktionsgeschwindigkeiten und der Untersuchung des zeitlichen Verlaufs von Bewertungskriterien ohne Änderung der Reaktionsbedingungen. Ganz allgemein ist die absolute Reaktionsgeschwindigkeit für eine Reaktion  $\nu_A A \rightarrow \nu_P P$  definiert als die auf den stöchiometrischen Koeffizienten  $\nu_A$  bezogene zeitliche Molzahländerung des Eduktes A:

$$r_A = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dn_A}{dt} \quad (4-1)$$

Wenn man die Molzahl  $n_A$  durch die molare Eduktkonzentration  $c_A = n_A/V$  substituiert und annimmt, daß die Reaktion ohne Volumenänderung abläuft, kann man Gleichung 4-1 als volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit formulieren:

$$r_{V,A} = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} = \frac{r_A}{V} \quad (4-2)$$

Mit Hilfe des in der kontinuierlichen Apparatur verwendeten Rührkesselreaktors kann  $r_{V,A}$  direkt aus der gemessenen Konzentrationsdifferenz und der mittleren Verweilzeit berechnet und den Versuchsparametern eindeutig zugeordnet werden, da durch die gute Durchmischung ein gradientenfreier Betrieb gewährleistet ist:

$$r_{V,A} = \frac{c_{A,ende} - c_{A,0}}{\tau} \quad (4-3)$$

Im Falle von heterogen katalysierten Gasphasenreaktionen dient an Stelle des Volumens oft die Katalysatormasse als Bezugsmaß:

$$r_{m,A} = \frac{(c_{A,ende} - c_{A,0})\dot{V}}{m_{Kat}} \quad (4-4)$$

Die in dieser Arbeit untersuchte reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin verläuft relativ langsam (Halbwertszeit im Stunden-Bereich). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist bei Verwendung eines ausreichend aktiven Katalysators nicht der Hydrierteilschritt, sondern das vorgelagerte Isomerisierungsgleichgewicht zwischen Isomaltulose und Isomaltose (LBAE-Umlagerung) [170]. Die Reaktionsgeschwindigkeit kann somit, je nach Katalysatoranteil, entweder von der Isomerisierungsgeschwindigkeit oder von der Katalysatormasse abhängig sein, so daß die Angabe einer auf die Masse oder das Reaktionsvolumen bezogenen Reaktionsgeschwindigkeit daher nur begrenzt sinnvoll ist. Aus diesem Grund wurde die in Kapitel 5.2.2 vorgestellte Katalysatormassenvariation durchgeführt und für die Untersuchungen in der kontinuierlichen Hydrieranlage ein hoher Katalysatoranteil gewählt, um dessen Einfluß gering zu halten. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten werden nach Gleichung 4-1 in der Einheit mol / h angegeben, sind allerdings nur für die jeweils angegebenen Bedingungen gültig, d. h. das Reaktionsvolumen betrug immer 110 mL, die Katalysatormasse in der Regel 20,0 g Raney-Nickel oder 10,0 g Palladium / Aktivkohle-Katalysator.

Für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin sind aufgrund der oben beschriebenen Differenz zwischen Produktausbeute und DA-Umsatz die Bildungsgeschwindigkeiten der Produkte bessere Bewertungskriterien als die Verbrauchsgeschwindigkeit des n-Dodecylamins. Als weiteres Kriterium, besonders zur Beurteilung der Katalysatorstandzeit, wird eine relative Aktivitätsänderung definiert. Als Katalysatoraktivität wird normalerweise die Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit durch den Katalysatoreinsatz unter sonst gleichen Bedingungen verwendet:

$$r_{mit\ Kat} = A_{Kat} \cdot r_{ohne\ Kat} \quad 4-5$$

Die relative Aktivitätsänderung ist hingegen ein Maß für die Änderung der

Umsatzgeschwindigkeit während der Reaktion und wird aus der Differenz der Reaktions- bzw. Bildungsgeschwindigkeiten zwischen Reaktionsanfang und Reaktionsende bestimmt. Bei den hier durchgeführten Untersuchungen wird diese Differenz zwischen Stunde 25 und Stunde 70 nach dem Anfahren der Hydrieranlage gemessen. In Tabelle 4-5 sind die zusätzlichen Bewertungskriterien zur Auswertung der Versuche in der kontinuierlichen Apparatur zusammengefaßt.

Tab. 4-5: In der kontinuierlichen Hydrieranlage werden zusätzliche Kriterien definiert.

Bildungsgeschwindigkeit der Produkte	$r_A = \frac{(c_{A,ende} - c_{A,0})V}{\tau}$	$c_{A,0}$ : Ausgangskonzentration DA $c_{A,ende}$ : Endkonzentration DA $\tau$ : mittlere Verweilzeit
Reaktionsgeschwindigkeit von n-Dodecylamin	$r_{DA} = \frac{(c_{DA,0} - c_{DA,ende})V}{\tau}$	$c_{DA,ende}$ : Endkonzentration DA $c_{DA,0}$ : Ausgangskonzentration DA
Relative Aktivitätsänderung	$\Delta A_{25-70} = 100 \frac{r_{A,25h}}{r_{A,70h}}$	$r_{A,25h}$ : Produktbildungsgeschw. nach 25 h $r_{A,70h}$ : Produktbildungsgeschw. nach 70 h

## 4.7 Katalysatora Auswahl

In der Arbeit von Schüttenhelm [48] wurde unter anderem ein Raney-Nickel-Suspensionskatalysator der Firma Merck verwendet, der eine akzeptable Hydrieraktivität bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose und n-Dodecylamin besitzt. Dieser Katalysator sollte auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen als Standardkatalysator verwendet werden. Aufgrund von Lieferschwierigkeiten mußte jedoch auf einen Raney-Nickel-Katalysator der Firma Acros ausgewichen werden. Ein später erfolgter Vergleich der beiden Katalysatoren zeigte eine ca. 30 % geringere Aktivität des von der Firma Acros gelieferten Raney-Nickel-Katalysators [170].

Ein Ziel dieser Arbeit war es, die Langzeitstabilität bzw. die Katalysatordesaktivierung von ausgewählten, technisch verfügbaren Katalysatoren zu untersuchen. In einer parallel durchgeführten Arbeit wurde deshalb eine umfangreiche Katalysatorprüfung mit kommerziell erhältlichen, aus der Literatur bekannten und von Katalysatorherstellern

empfohlenen, Katalysatoren durchgeführt [170]. Dabei wurden überwiegend Raney-Katalysatoren, Edelmetall-, Nickel- und Cobalt-Trägerkatalysatoren sowie Kupfer- und Kupferchromoxid-Katalysatoren ausgewählt und getestet. Im Rahmen dieser Katalysatorprüfung wurden mehrere, im Vergleich zum Raney-Nickel-Referenzkatalysator, deutlich überlegene Katalysatoren gefunden, von denen zwei sehr gute Vertreter für die Untersuchungen in der kontinuierlichen Hydrierapparatur ausgewählt wurden. Als Vertreter der Raney-Katalysatoren wurde ein Molybdän-dotierter Raney-Nickel-Katalysator der Firma Südzucker und aus der Gruppe der Edelmetall-Trägerkatalysatoren ein Palladium auf Aktivkohle geträgerter Katalysator ausgewählt. Der Palladium-Aktivkohle-Katalysator zeigte dabei insgesamt die beste Performance bzgl. Umsatz, Selektivität, Ausbeute und Anfangsaktivität.

Unter Zugrundelegung der Ergebnisse aus [170] dienten die Versuche in der Batch-Apparatur dazu sowohl eine Optimierung des Katalysators als auch der Reaktionsbedingungen durchzuführen. Da die Katalysatorprüfung gezeigt hatte, daß ganz allgemein Palladium-Katalysatoren die beste Performance für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin besitzen, wurden die folgenden Untersuchungen ausschließlich an Palladium-Katalysatoren durchgeführt. Zur Untersuchung des Katalysatorträgereinflusses wurden Katalysatoren mit unterschiedlichen Trägern (verschiedenen Aktivkohlen, Aluminiumoxid, Calciumcarbonat, u. a.) und jeweils 5 % Palladiumgehalt untersucht, während für eine Optimierung des Metallgehaltes aktivkohlegeträgerte Palladiumkatalysatoren mit Metallgehalten, die zwischen 0,1 und 5 % abgestuft waren, Verwendung fanden. Eine Übersicht der verwendeten Katalysatoren ist in Tabelle 4-6, die physikalischen Daten der Katalysatoren sind im Anhang, Kapitel 8.5 zu finden.

Tab. 4-6: Übersichtstabelle der verwendeten Katalysatoren.

<b>Kontinuierliche Hydrierapparatur:</b>	
1. Raney-Nickel	2. Mo-dotierter Raney-Nickel
3. 5 % Pd auf Aktivkohle	
<b>Batch-Apparatur:</b>	
1. 5 % Pd auf Aktivkohle (A)	2. 5 % Pd auf Aktivkohle (B)
3. 5 % Pd auf Aktivkohle (C)	4. 5 % Pd auf Aktivkohle (D)
5. 5 % Pd auf Aktivkohle (E)	6. 5 % Pd auf Aluminiumoxid
7. 5 % Pd auf Calciumcarbonat	8. 5 % Pd auf Bariumsulfat
9. 4 % Pd + 1 % Pt auf Aktivkohle	10. 5 % Pd auf Aktivkohle (F)
11. 1,0 % Pd auf Aktivkohle	12. 0,5 % Pd auf Aktivkohle
13. 0,3 % Pd auf Aktivkohle	14. 0,1 % Pd auf Aktivkohle



## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Vorversuche in der kontinuierlichen Hydrierapparatur

Die Anwendung gradientenfreier Laborreaktoren hat sich in den letzten Jahrzehnten durchgesetzt. Diese Reaktoren sind den traditionell verwendeten integralen Rohrreaktoren aufgrund der Möglichkeit überlegen, kinetische Daten mehr oder weniger unverfälscht von Wärme- und Konzentrationsgradienteneinflüssen zu ermitteln und auszuwerten. Diesen Vorteilen stehen allerdings auch die Nachteile gegenüber, daß vor der Nutzung dieser Reaktoren in der Regel komplizierte konstruktive Probleme zu lösen sind, der apparative Aufwand sehr hoch und die Entwicklungszeit mitunter sehr lang ist. Zur Überprüfung der Eignung von Differentialkreislaufreaktoren (DKR) für reaktionskinetische Untersuchungen ist es deshalb erforderlich für den speziellen Anwendungsfall geeignete Tests durchzuführen [172 – 174, 177 - 181]. Prinzipiell sollten dabei überprüft werden:

1. Die gradientenfreie Arbeitsweise des Reaktors.
2. Das Verweilzeitverhalten.
3. Die Problematik des Ablaufs von „Blindreaktionen“.

#### 5.1.1 Gradientenfreie Arbeitsweise

Die gradientenfreie Arbeitsweise eines DKR kann anhand der interpartikularen Diffusion, d. h. des äußeren Stoff- und Wärmetransportes, überprüft werden. In der Regel wird diese Untersuchung für den Reaktorinnenraum und die Katalysatorschüttung getrennt durchgeführt, die in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren sind jedoch ausschließlich Suspensionskatalysatoren, so daß keine Katalysatorschüttung vorhanden ist. Eine Überprüfung auf Temperaturgradientenfreiheit erübrigt sich bei Verwendung von Suspensionskatalysatoren durch die feine Verteilung ebenfalls, zumal die Exothermie der Hydrierung (ca. 50 kJ / mol) nur gering ist.

Der Einfluß äußerer Stofftransportvorgänge kann untersucht werden, indem man die Kovektion im Reaktorinnenraum, z. B. durch die Drehzahl des Rührers oder

verschiedene Rührertypen, stufenweise variiert. Die Konzentration am Reaktorausgang wird dabei in Abhängigkeit der Rührerdrehzahl untersucht und sollte für den idealen Fall der Gradientenfreiheit unabhängig voneinander sein. Zur experimentellen Überprüfung der Gradientenfreiheit wurde der Reaktor unter Standardreaktionsbedingungen betrieben und sowohl die Rührerdrehzahl als auch der Rührertyp variiert und die Auswirkungen auf die Produktgemischkonzentrationen bestimmt. Zusätzlich wurde ein Acrylglasmodell des Reaktors angefertigt, mit dessen Hilfe es möglich war, die Konvektion in der Flüssigphase, die vollständige Suspension des Katalysators und die Verteilung der Gasblasen in der Flüssigphase zu beurteilen. In Abbildung 5-1 sind einige Bilder des Acrylglas-Reaktormodells zu sehen, die erkennen lassen, daß der Rührer sehr effektiv arbeitet. Die Verwendung von zwei dreiblättrigen Schrägblattrührern stellte sich in Verbindung mit einer hohen Rührerdrehzahl von 1400 Umdrehungen pro Minute als sehr gut heraus. Sowohl die Katalysatorsuspendierung als auch die Gasblasenverteilung in der Flüssigphase lassen keinen Verdacht auf eine Stofftransportlimitierung aufkommen. Andererseits kann besonders bei niedrigen Rührerdrehzahlen die Konvektion im Reaktor optisch sehr schlecht sein. Zur Visualisierung der Konvektion wurden in den Reaktor einige Magnesiumspäne gegeben.

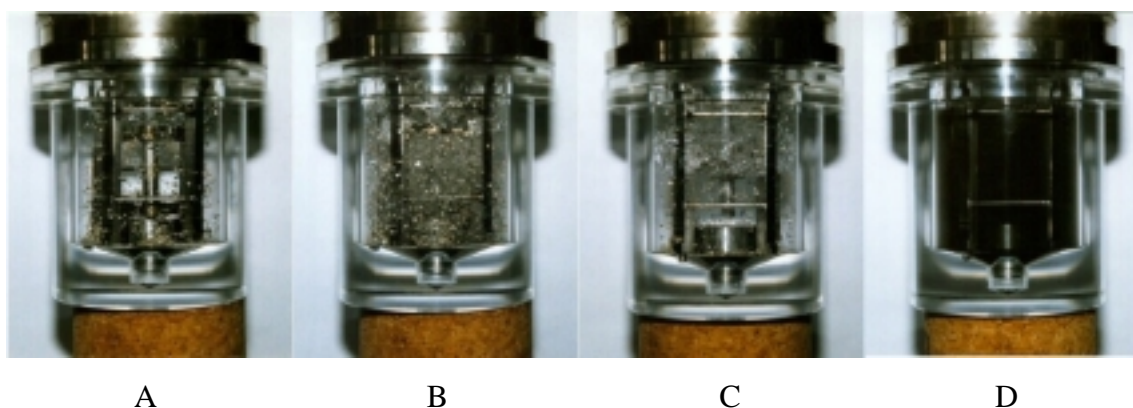


Abb. 5-1: Die Gradientenfreiheit im Reaktor wurde unter anderem mit Hilfe eines Acrylglas-Reaktormodells untersucht. Durch Verwendung unterschiedlicher Rührerformen und -drehzahlen läßt sich die Konvektion deutlich beeinflussen: A: Zwei 3-flügelige Schrägblattrührer mit  $500 \text{ min}^{-1}$ , B: Zwei 3-flügelige Schrägblattrührer mit  $1400 \text{ min}^{-1}$ , C: Ein 4-flügeliger Schrägblattrührer mit  $1400 \text{ min}^{-1}$ , D: Zwei 3-flügelige Schrägblattrührer mit  $1400 \text{ min}^{-1}$  mit Raney-Nickel-Katalysator. Im Reaktor befindet sich neben den Strömungsbrechern noch der Halter für die Sintermetallfritte zur Katalysatorabtrennung.

Die Abhängigkeit der Produkt- und Eduktkonzentrationen am Reaktorausgang von der stufenweisen Variation der Rührerdrehzahl zeigte das in Abbildung 5-2 dargestellte

Ergebnis. Oberhalb einer Rührerdrehzahl von  $1100 \text{ min}^{-1}$  ist die Austrittskonzentration unbeeinflusst von der Drehzahl. Unterhalb dieser Grenze verringern sich die Produktkonzentrationen signifikant. Für alle weiteren Experimente wurde daraufhin eine Rührerdrehzahl von  $1400 \text{ min}^{-1}$  als neuer Standard festgelegt, eine Konzentrationsgradientenfreiheit ist hiermit gewährleistet.

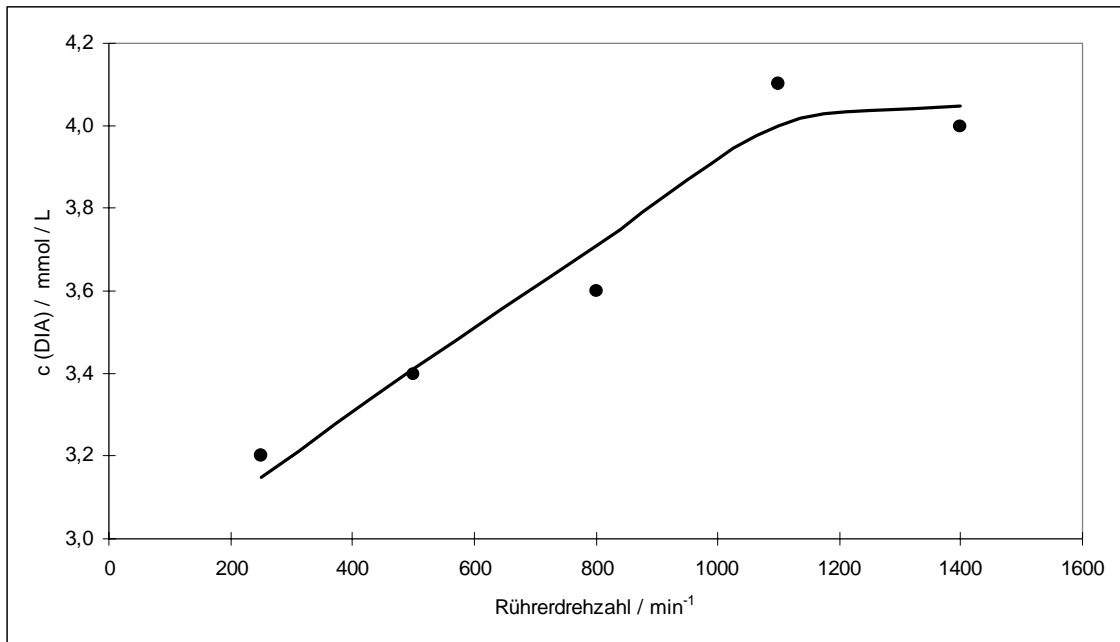


Abb. 5-2: Der Einfluß äußerer Stofftransportvorgänge wird in der Regel untersucht, indem man die Abhängigkeit der Konzentrationen am Reaktorausgang von der Rührerdrehzahl bestimmt.

### 5.1.2 Verweilzeitverhalten

Chemische Reaktoren können durch das Verweilzeitverhalten charakterisiert werden. Der Umsatz einer chemischen Reaktion in einem kontinuierlich betriebenen Reaktor wird unter sonst gleichen Reaktions- und Konzentrationsbedingungen in erster Linie durch die den Molekülen zur Verfügung stehende Aufenthaltszeit im Reaktionsvolumen bestimmt. Die Verweilzeitverteilung besitzt somit eine große Bedeutung für die Beschreibung eines kontinuierlich arbeitenden Reaktors [171, 176]. Um festzustellen, ob es berechtigt ist, den verwendeten Reaktor als idealen, d. h. vollständig rückvermischten Rührkessel zu bilanzieren, werden deshalb Verweilzeitmessungen durchgeführt. Prinzipiell bieten sich hierfür zwei Möglichkeiten an:

1. durch Stoßmarkierung,
  2. durch Verdrängungsmarkierung
- mit einer Markierungssubstanz [171 - 173].

Aufgrund der geringeren Anforderungen an die Genauigkeit des Analysensystems wird das Verweilzeitverhalten der kontinuierlichen Hydrierapparatur mit der Methode der Verdrängungsmarkierung untersucht. Hierzu ist in einer Vorratsflasche das reine Lösungsmittel (2-Propanol / Wasser, 1:1) und in einer zweiten Vorratsflasche eine Lösung von 5 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Essigsäure in demselben Lösungsmittelgemisch vorgelegt. Über einen Dreiwegehahn kann zwischen den beiden Behältern umgeschaltet werden, während eine Hochdruckmembranpumpe mit konstanter Förderleistung die Lösungen in den Reaktor transportiert. Am Reaktorausgang wird eine Leitfähigkeitsmeßzelle installiert, deren Spannungssignal durch einen Computer aufgezeichnet wird. Man beobachtet damit den Konzentrations-Zeit Verlauf der Markierungssubstanz im Austrittsstrom des Reaktors und erhält die Verweilzeitsummenkurve  $F(t)$ . Diese Funktion gibt den Volumenbruchteil des durchströmten Mediums mit der Verweilzeit  $t$  am Reaktoraustritt an, d. h.  $F(t)$  erfaßt alle Volumenelemente, die ab dem Zeitpunkt  $t \geq 0$  in den Reaktor eingeleitet wurden und den Reaktor innerhalb des Zeitraumes 0 bis  $t$  wieder verlassen haben:

$$F(t) = 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} . \quad (5-1)$$

Die mittlere Verweilzeit  $\tau$  berechnet sich für einen kontinuierlich betriebenen idealen Rührkessel aus dem Quotient von Reaktorvolumen  $V_R$  und dem Volumenstrom  $\dot{V}$  nach Gleichung 5-2:

$$\tau = \frac{V_R}{\dot{V}} . \quad (5-2)$$

Zur Untersuchung des Verweilzeitverhaltens wurde die Verweilzeitsummenkurve unter verschiedenen Betriebszuständen ermittelt. Die folgenden Parameter wurden dabei untersucht:

- Reaktor mit Kreislauf - ohne Kreislauf
- Kreislaufverhältnis
- Rührerdrehzahl
- Verweilzeit (Volumenstrom)

Die Messungen zum Verweilzeitverhalten zeigen durchweg nahezu ideale Bedingungen im Reaktor. In Abbildung 5-3 ist die Verweilzeitsummenkurve für den Betrieb mit äußerem Kreislauf im Vergleich mit den idealen Verläufen für einen idealen Kessel und eine ideale Rührkesselskaskade mit zwei Kesseln dargestellt.

Zur Beurteilung des Verweilzeitverhaltens wurde die mittlere prozentuale Abweichung des experimentellen Kurvenverlaufes von dem idealen Verlauf sowie die Abweichung der experimentellen mittleren Verweilzeit von der idealen Verweilzeit berechnet. Während sich die ideale Verweilzeit nach Gleichung 5-2 berechnen läßt, wurde zur Bestimmung der mittleren Verweilzeit aus den experimentellen Daten auf ein Verfahren aus der Literatur [175] zurückgegriffen. Die mittlere Verweilzeit ergibt sich demnach aus Gleichung 5-3 zu:

$$\tau = \int_0^{\infty} t w(t) dt = \int_0^1 t dF(t) = \int_0^{\infty} (1 - F(t)) dt \quad \text{bzw.}$$

$$\tau \approx \sum_i t_i \Delta F_i \quad (5-3)$$

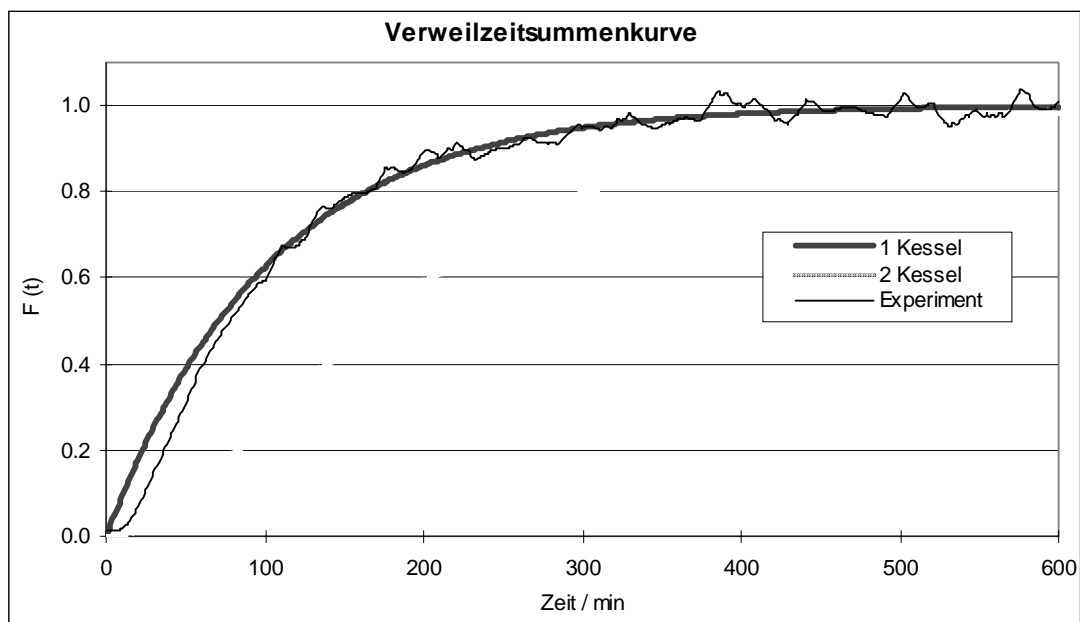


Abb. 5-3: Die Verweilzeitsummenkurve der kontinuierlichen Hydrierapparatur zeigt ein nahezu ideales Rührkesselverhalten.

Die Auswertung ergab insgesamt eine sehr gute Übereinstimmung des experimentellen mit dem idealen Verweilzeitverhalten, wobei die Variation der oben genannten Parameter lediglich zu minimalen Änderungen im Verweilzeitverhalten führte. Die prozentuale

maximale Differenz der berechneten mittleren Verweilzeiten (ideal und real) beträgt für den Betrieb mit äußerem Kreislauf 3 %, die Abweichung des experimentellen Kurvenverlaufes vom Ideal maximal 8 %. Für den Betrieb in Suspensionsfahrweise, d. h. ohne äußeren Kreislauf sind die Abweichungen etwas größer. Hierbei ist die experimentelle mittlere Verweilzeit maximal 10 % niedriger als im idealen Fall, die Abweichung des Summenkurvenverlaufes beträgt max. 12 %.

Der in Abbildung 5-3 sichtbare experimentelle Kurvenverlauf zeigt zu Beginn eine Totzeit von wenigen Minuten, die durch die lange Reaktorzuleitung und den Pumpenkopf nicht zu vermeiden ist sowie einen etwas schnelleren Anstieg der Markierungskonzentration, der auf ein „Totwassergebiet“ zurückgeführt werden kann.

### 5.1.3 Blindreaktionen

Als „Blindreaktionen“ werden alle ablaufenden Reaktionen bezeichnet, die nicht durch den eingesetzten Katalysator beeinflusst werden [173]. Gradientenfreie Reaktoren haben dabei ein höheres Gefahrenpotential zur Meßwertverfälschung als integrale Strömungsrohrreaktoren, da sie in der Regel größere beheizte Oberflächen und Leer- bzw. Totraumvolumina aufweisen. Folgende Blindreaktionen können eine Meßwertverfälschung begünstigen:

1. Im Reaktorinnenraum homogen ablaufende Reaktionen,
2. Durch Reaktorwände heterogen katalysierte Reaktionen,
3. Heterogen wandkatalytisch gestartete Reaktionen, die sich im Leervolumen als homogene Reaktionen fortsetzen.

Das Auftreten dieser unerwünschten Blindreaktionen ist vor allem dann zu erwarten, wenn sehr hohe Reaktortemperaturen ( $> 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) oder bestimmte, die Reaktion katalysierende Reaktormaterialien zur Anwendung kommen. Bei der reduktiven Aminierung, die unter sehr milden Reaktionsbedingungen und in einem Edelstahlreaktor durchgeführt wird ist somit nicht mit merklichen Einflüssen durch Blindreaktionen zu rechnen.

Zur Absicherung wurde dennoch eine Überprüfung durchgeführt, indem die kontinuierliche Hydrieranlage unter Hydrierbedingungen mit den Reaktanten aber ohne Katalysator betrieben wurde. Nach mehreren Stunden Reaktionszeit verfärbt sich die Reaktionslösung am Reaktorausgang gelb, verursacht durch die in Kapitel 3 beschriebenen Reaktionen (Maillard-Reaktion und alkalischer Zuckerabbau). Die HPLC-Analyse dieses Produktgemisches zeigt eine unüberschaubare Anzahl von Peaks, die im ganzen Chromatogramm verteilt sind. Unter Anwesenheit eines ausreichend aktiven Katalysators tritt diese homogen ablaufende Konkurrenzreaktion der reduktiven Aminierung hingegen nicht bzw. nur unter extremen Reaktionsbedingungen, auf. Der Katalysator beschleunigt die Hydrierung zu den in der Regel stabilen Hydrierprodukten und reduziert dadurch die Konzentration der Edukte, die für die Verfärbungsreaktion verantwortlich sind. Desweiteren stellt der Katalysator eine sehr große Oberfläche zur Adsorption dieser „Braunprodukte“ zur Verfügung und sorgt so für eine Klärung der Reaktionslösung.

Als Ergebnis dieses Tests bleibt festzuhalten, daß zwar zahlreiche homogene Blindreaktionen während der Reaktion ablaufen können, eine Verfälschung der Meßwerte aber nicht gegeben ist, da sich die Konzentrationen dieser Blindreaktionsprodukte nicht störend auf die Analyse der Hauptprodukte auswirken und unter Anwesenheit eines ausreichend aktiven Katalysators sogar unterhalb der Nachweisgrenze der verwendeten Analytik liegen.

## **5.2 Der Raney-Nickel Katalysator**

Als Standardkatalysator wurde der schon in Kapitel 4.7 vorgestellte Raney-Nickel Katalysator der Firma Acros verwendet. Dieser diente zur Durchführung der ersten Versuche und als Referenz zum Vergleich mit anderen Katalysatoren.

### **5.2.1 Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Experimente**

Die Überprüfung der Reproduzierbarkeit ist von außerordentlicher Wichtigkeit für die Durchführung und Auswertung der Versuche, denn nur so kann beurteilt werden, ob die erhaltenen Meßwerte signifikant unterschiedlich sind oder im Rahmen der meist

unvermeidlichen Schwankungsbreite liegen. Die Ursachen für diese Schwankungsbreite sind einerseits geringe Unterschiede bei der Durchführung des Experimentes, z. B. Meß- und Wägefehler, unterschiedliche Aufheizraten bzw. Temperaturprofile zu Reaktionsbeginn und andererseits Aktivitätsverluste der Katalysatoren durch Alterung, wie dies besonders für die Raney-Nickel Katalysatoren bekannt ist. Je nach Lagerbedingungen und Handling verlieren Raney-Nickel Katalysatoren im Laufe der Zeit einen Teil ihrer Aktivität, indem sie partiell oxidiert werden oder den im Metallschwamm voradsorbierten Wasserstoff verlieren. Zur Vermeidung von Fehlern, die von dem Aktivitätsverlust durch Lagerung herrühren, wurden Experimente, bei denen einzelne Reaktionsparameter verändert wurden, direkt hintereinander durchgeführt. Als zusätzliche Sicherheit wurden die Katalysatoren bei 4 °C aufbewahrt und ihre Aktivität in größeren zeitlichen Abständen überprüft. Nicht zuletzt sind auch die Nebenreaktionen (Maillard-Reaktion und alkalischer Zuckerabbau) mit ihren mannigfaltigen Reaktionswegen für eine gewisse Schwankungsbreite verantwortlich.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen in der Batch-Apparatur wurde schon in [170] überprüft. Hierzu wurden mehrere identische Ansätze unter Standardbedingungen durchgeführt und graphisch aufgetragen. In Abbildung 5-4 ist der Konzentrations-Zeit-Verlauf der analysierbaren Produkte und Edukte mit den jeweiligen Meßwerten dargestellt.

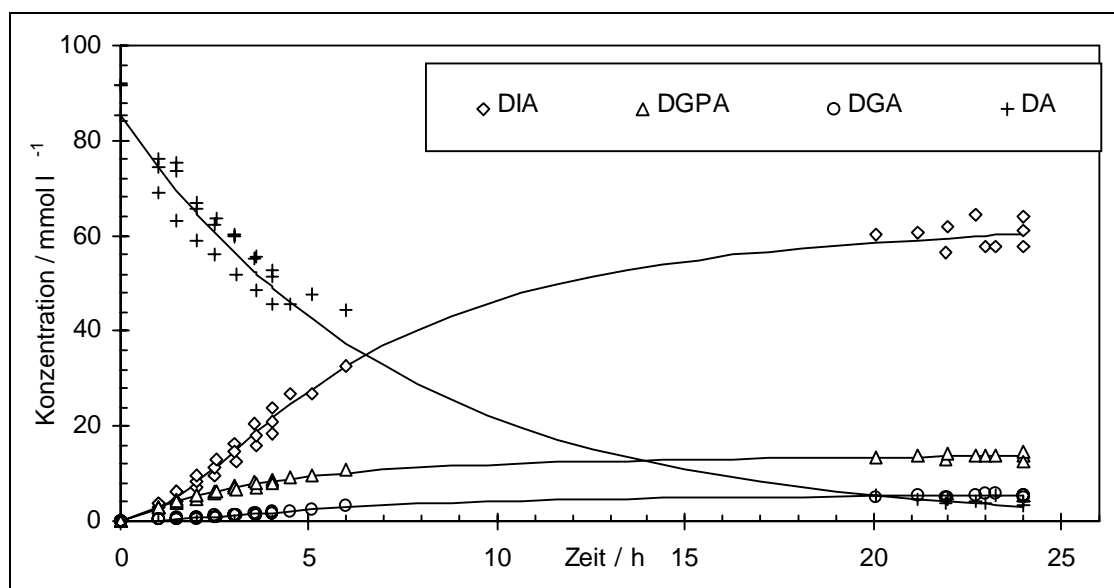


Abb. 5-4: Die Reproduzierbarkeit der Konzentrations-Zeit-Verläufe unter Standard-Reaktionsbedingungen in der Batch-Apparatur (150 bar, 50 °C, pH 11, 15 % ( $g_{\text{Kat}} g_{\text{IMU}}^{-1}$ ) Raney-Nickel, IMU/DA = 3, Rührer: 480  $\text{min}^{-1}$ , Reaktionszeit 24 h).



Die Reproduzierbarkeit der einzelnen Vergleichsparameter ist in Tabelle 5-1 dargestellt. Es zeigt sich generell eine sehr gute Reproduzierbarkeit und auch eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Arbeit von Schüttenhelm [48].

Tab. 5-1: Reproduzierbarkeit der Vergleichsparameter unter Standardbedingungen nach 24 Stunden  
Reaktionszeit (150 bar, 50 °C, pH 11, 15 % ( $\text{g}_{\text{Kat}} \text{g}_{\text{IMU}}^{-1}$ ) Raney-Nickel, IMU/DA = 3, Rührer:  
480  $\text{min}^{-1}$ , Reaktionszeit 24 h).

DIA / %		DGPA / %		DGA / %			DA	IMU	$A_o / \text{mmol h}^{-1}$	
S	A	S	A	S	A	$\Sigma A_p$	U / %	U / %	DIA	DA
69 $\pm 4$	65 $\pm 4$	16 $\pm 1$	15 $\pm 1$	6 $\pm 1$	6 $\pm 1$	86 $\pm 4$	95 $\pm 1$	29 $\pm 2$	0,48 $\pm 0,06$	0,61 $\pm 0,09$

Der in Tabelle 5-1 gelistete Wert für den Umsatz an Isomaltulose von „nur“ 29 % wird durch das molare Eduktverhältnis (Isomaltulose / n-Dodecylamin = 3) verursacht. Es können deshalb maximal 33 % der Isomaltulose umgesetzt werden, von denen ein Teil noch durch Nebenreaktionen der Isomaltulose und vor allem des n-Dodecylamins verlorengeht.

Auch in der kontinuierlichen Hydrieranlage wurde die Reproduzierbarkeit untersucht, da dies besonders hier zur exakten Bestimmung der kinetischen Daten notwendig ist.

Zu Beginn der Untersuchungen wurde davon ausgegangen, daß sich unter den stationären Bedingungen, die in dieser Apparatur vorliegen sollten, nach einer entsprechenden Einlaufzeit ein stationärer Zustand einstellt. Als Faustregel wird bis zum Erreichen eines dieses Zustandes in einem Rührkesselreaktor üblicherweise eine Zeitdauer von ca. 4 Verweilzeiten angesetzt. Dannach herrschen im Reaktor stationäre Bedingungen, d. h. auch eine konstante Reaktionsgeschwindigkeit, die jetzt eindeutig den Prozeßparametern zugeordnet werden kann.

Es zeigte sich jedoch recht schnell, daß unter den Reaktionsbedingungen der reduktiven Aminierung keine Stationarität zu erreichen war. Zur Vermeidung von unterschiedlichen Temperatur- und Konzentrationsgradienten, die während des Anfahrens der Anlage

entstehen, wurde der Reaktor zunächst nur mit dem reinen Lösungsmittel und dem Katalysator befüllt. Nach dem Erreichen der Reaktionstemperatur wurden die Eduktlösungen in den Reaktor gefördert, wodurch sich eine dem Verweilzeitverhalten entsprechende Konzentration der Reaktanten einstellen würde, wenn keine Reaktion stattfände. Die maximale Eduktkonzentration stellt sich im Reaktor nach ca. 4 bis 6 Verweilzeiten (8 – 12 h) ein. Idealerweise sollte von jetzt an die Reaktionsgeschwindigkeit konstant bleiben. Der verwendete Raney-Nickel-Katalysator verzeichnete während der folgenden Reaktionszeit aber einen signifikanten Aktivitätsverlust, der zu abnehmenden Produktkonzentrationen und somit auch Reaktionsgeschwindigkeiten führte. Da sich auch unter geänderten Reaktionsbedingungen dieses Verhalten reproduzieren ließ, wurde die Standardreaktionslaufzeit auf 70 Stunden (ca. 3 Tage) festgesetzt. Zur Auswertung der Experimente wurden die Vergleichsparameter (Ausbeute, Umsatz, Selektivität, Reaktionsgeschwindigkeit und Aktivitätsänderung) deshalb kontinuierlich ermittelt und miteinander verglichen, da besonders der zeitliche Verlauf dieser Kriterien objektiv die Katalysatorperformance beschreibt. Um einen übersichtlicheren Vergleich zu erhalten, wurden jedoch separat nach 70 Stunden Reaktionslaufzeit die Vergleichsparameter festgehalten und die Aktivitätsänderung zwischen Stunde 25 und 70 der Laufzeit berechnet.

Die Reproduzierbarkeit wird auch in der kontinuierlichen Anlage durch die mehrfache Wiederholung eines Standardversuches bestimmt. In Abbildung 5-5 sind die zeitlichen Konzentrationsverläufe der Produkte DIA, DGPA, und DGA und des Eduktes DA aufgetragen, wobei die einzelnen Punkte aus den Messungen stammen und eine Ausgleichskurve angepaßt ist.

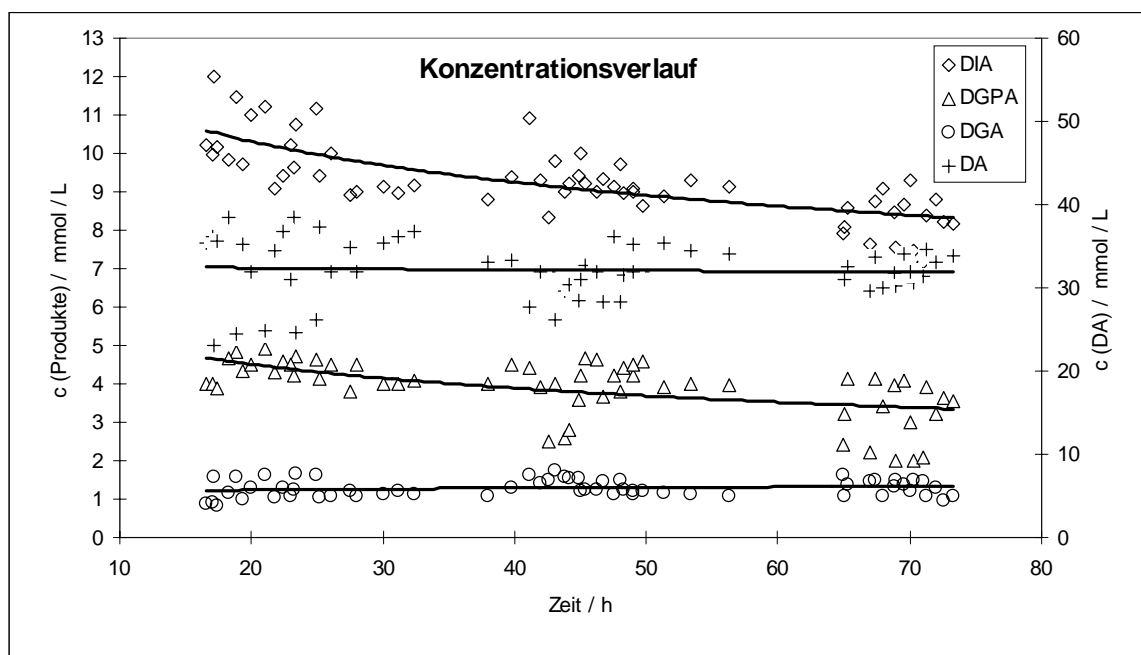


Abb. 5-5: Die Konzentrations-Meßwerte mehrerer identischer Ansätze unter Standardreaktionsbedingungen zeigen die Reproduzierbarkeit in der kontinuierlichen Hydrieranlage (Temperatur: 75 °C, Druck: 150 bar,  $c(\text{IMU}) : c(\text{DA}) = 3,4$ , VWZ: 125 min, Rührer: 1400  $\text{min}^{-1}$ , 20,0 g Raney-Nickel-Katalysator).

Tab. 5-2: Die Reproduzierbarkeit der Bewertungskriterien nach 70 Stunden Reaktionslaufzeit unter Standardbedingungen (Temperatur: 75 °C, Druck: 150 bar,  $c(\text{IMU}) : c(\text{DA}) = 3,4$ , VWZ: 125 min, Rührer: 1400  $\text{min}^{-1}$ , 20,0 g Raney-Nickel-Katalysator).

DIA			DGPA			
S <sub>DIA</sub> / %	r <sub>DIA</sub> / μmol h <sup>-1</sup>	ΔA <sub>DIA</sub> / %	S <sub>DGPA</sub> / %	r <sub>DGPA</sub> / μmol h <sup>-1</sup>	ΔA <sub>DGPA</sub> / %	
36 ± 6	400 ± 40	- 14 ± 5	14 ± 5	140 ± 60	- 21 ± 20	
DGA			DA			
S <sub>DGA</sub> / %	r <sub>DGA</sub> / μmol h <sup>-1</sup>	ΔA <sub>DGA</sub> / %	U / %	r <sub>DA</sub> / μmol h <sup>-1</sup>	ΔA <sub>DA</sub> / %	Σ A <sub>p</sub> / %
6 ± 1	60 ± 20	9 ± 15	43 ± 4	1120 ± 100	-4 ± 20	23 ± 4

In Tabelle 5-2 ist die Reproduzierbarkeit der Bewertungskriterien nach 70 Stunden Reaktionslaufzeit dargestellt.

Insgesamt zeigt sich eine gute Reproduzierbarkeit, andererseits wäre aufgrund der exakt definierten Startbedingungen eine noch höhere Reproduzierbarkeit zu erwarten. Besonders die Aktivitätsänderungsparameter besitzt einen großen Unsicherheitsfaktor,

so daß die entsprechenden Ergebnisse mit Vorbehalt betrachtet werden müssen, selbst wenn einige Versuche wiederholt wurden, um die Ergebnisse zu verifizieren. Mögliche Ursachen dafür sind zum einen die nicht ganz exakt kontrollierbare Verweilzeit (Reaktorfüllstand) und zum anderen die zahlreichen Nebenreaktionen der Edukte zu nicht analytisch erfaßten Produkten, deren Bildungsgeschwindigkeit größeren Schwankungen unterliegt.

Die Bilanzierung der Reaktion zeigt, daß in der Regel eine Differenz zwischen n-Dodecylamin-Umsatz und Produktausbeute besteht, obwohl diese idealerweise Null betragen sollte. Für diese Differenz gibt es jedoch zwei Erklärungen:

1. Wie schon erwähnt, kann n-Dodecylamin zu Nebenprodukten abreagieren, die mit der verwendeten HPLC-Analytik nicht erfaßt werden können.
2. Die verwendeten Katalysatoren sind ein hervorragendes Adsorbens für n-Dodecylamin und / oder die Produkte. Besonders n-Dodecylamin zeigt eine starke Wechselwirkung mit Glas- und Metalloberflächen. Infolgedessen wird der DA-Umsatz größer bestimmt, die Produktausbeute kleiner.

Eine Abschätzung, welchen Anteil die aufgeführten Punkte an der Umsatz-Ausbeute-Differenz besitzen, läßt sich besonders im Hinblick auf die nicht analysierten Nebenprodukte nur abschätzen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden deshalb Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von n-Dodecylamin und den aminierten Produkten durchgeführt (Kapitel 5.5).

### 5.2.2 Katalysatormengenoptimierung

Für die diskontinuierlichen Ansätze der reduktiven Aminierung wurden bisher 25 % ( $g_{\text{Kat}} \text{ g}_{\text{IMU}}^{-1}$ ) des trockenen Nickel-Suspensionskatalysators eingesetzt [48]. Durch diesen verhältnismäßig hohen Katalysatoranteil wird der heterogen katalysierte Reduktionsschritt stark beschleunigt und somit das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von Hydrierung zu den homogen ablaufenden Nebenreaktionen (Maillard-Reaktion und alkalischer Zuckerabbau) vergrößert. Ein weiterer Vorteil des hohen Katalysatoranteils ist die vermutlich auch zunehmende

Hydriergeschwindigkeit der im Überschuß eingesetzten Isomaltulose zu dem Epimerengemisch Isomalt. Für eine Anwendung des Produktgemisches ist es eine notwendige Forderung, daß das Produktgemisch stabil und frei von Verfärbungen ist, d. h. es muß vollständig reduziert sein.

Die Katalysatormenge läßt sich jedoch nicht beliebig erhöhen, da ab einem bestimmten Katalysatoranteil die Produktbildungsgeschwindigkeit nicht mehr zunimmt, sondern durch andere Teilschritte (z. B. Stofftransport, Isomerisierung, Additions- und Kondensationsschritt) limitiert wird.

Im Rahmen einer parallel durchgeführten Arbeit [170] wurde eine Katalysatormengenoptimierung für Raney-Nickel und aktivkohlegeträgerte Edelmetall-Katalysatoren in der diskontinuierlichen Hydrierapparatur durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, daß eine Raney-Nickel-Katalysatormenge von 15 % ( $\text{g}_{\text{Kat}} \text{g}_{\text{IMU}}^{-1}$ ) ideal ist, da niedrigere Katalysatormengen zu einer geringeren Anfangsaktivität, höhere Mengen hingegen zu keiner weiteren Verbesserung, führen. Bei den aktivkohlegeträgerten Katalysatoren mit 5 % ( $\text{g}_{\text{Metall}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) Edelmetallgehalt zeigte die Mengenoptimierung, daß hier schon ein Anteil von 4 % ( $\text{g}_{\text{Kat}} \text{g}_{\text{IMU}}^{-1}$ ) ausreicht, um die maximale Katalysatorperformance zu erzielen. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente in der Batch-Apparatur wurden deshalb auch mit diesen optimierten Katalysatormengen durchgeführt.

Für die Versuche in der kontinuierlichen Hydrieranlage mußte ebenfalls eine Katalysatormengenoptimierung durchgeführt werden. Hierzu wurden Experimente mit unterschiedlichen Katalysatormassen unter identischen Standardreaktionsbedingungen durchgeführt und anhand der Vergleichsparameter ausgewertet. In Abbildung 5-6 sind die DIA-Bildungsgeschwindigkeiten für den Raney-Nickel und einen Pd/Aktivkohle-Katalysator bei verschiedenen Katalysatormengen dargestellt. Hierbei ist zu erkennen, daß oberhalb einer bestimmten Katalysatormenge, die Hydriergeschwindigkeit nicht weiter zunimmt, während sie unterhalb dieser Menge von der Katalysatormasse abhängig ist. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit kann somit sowohl von der Katalysatormasse als auch durch einen anderen reaktionslimitierenden Schritt (Die Isomerisierung von Isomaltulose zu Isomaltose) bestimmt werden. Um einen Einfluß der Katalysatormenge

auszuschließen, wurden 20,0 g Raney-Nickel und 10,0 g Pd-Katalysator als Standardmasse verwendet.

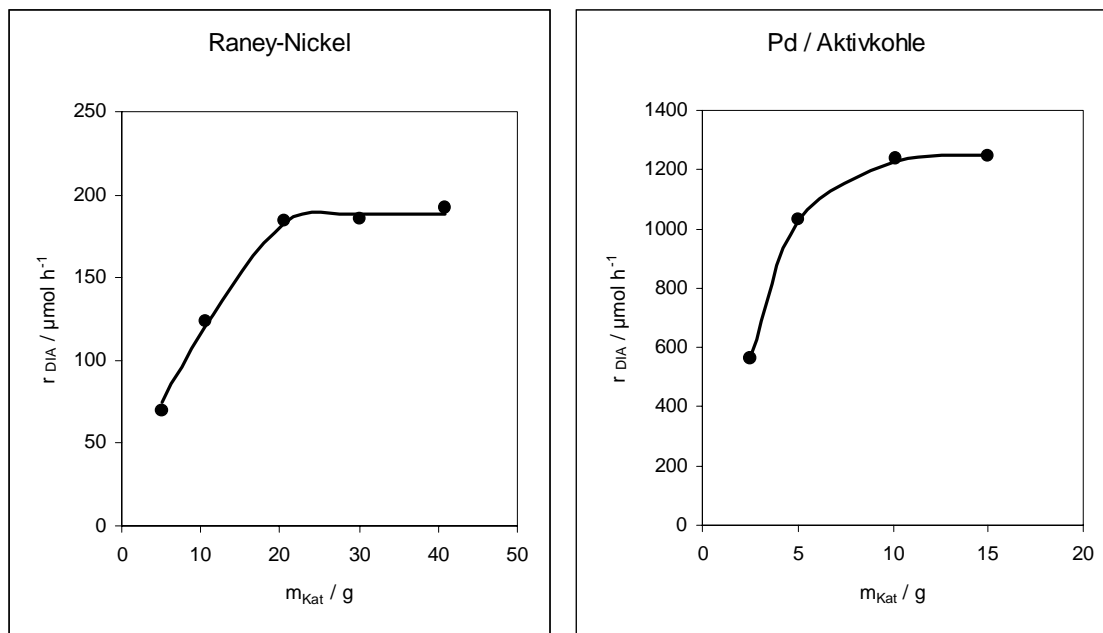


Abb. 5-6: Die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeiten des Hauptproduktes (DIA) sind bis zu einer bestimmten Katalysatormenge von dieser abhängig. Bei Verwendung von mehr Katalysator ergeben sich keine direkten Vorteile bezüglich der Produktbildungsgeschwindigkeiten. Als optimale Katalysatormasse wird für Raney-Nickel 20,0 g und für Pd / Aktivkohle-Katalysatoren 10,0 g verwendet.

Neben den oben erwähnten Vorteilen einer größeren Katalysatormasse, zeigt sich noch ein weiterer Vorteil bei der Betrachtung des zeitlichen Aktivitätsverlaufes der Katalysatoren mit unterschiedlichen Katalysatormassen. Die Katalysatoren besitzen relativ große Oberflächen (bis  $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ ) und haben somit sehr gute Voraussetzungen als Adsorbens für die in Nebenreaktionen gebildeten Braunprodukte. Die Ablagerung dieser Braunprodukte auf der Katalysatoroberfläche führt zu einer Blockierung der aktiven Zentren und schließlich zu einem Aktivitätsverlust während der Reaktion. Durch die größere Katalysatormenge wird eine höhere Adsorptionskapazität zur Verfügung gestellt, wodurch mehr Braunprodukte auf dem Katalysator absorbiert werden können, bevor eine Desaktivierung einsetzt bzw. die Desaktivierung langsamer von statten geht. Abbildung 5-7 zeigt den Aktivitätsverlust des Raney-Nickel-Katalysators für verschiedene Katalysatormassen, der bei niedrigen Massen prozentual größer ist.

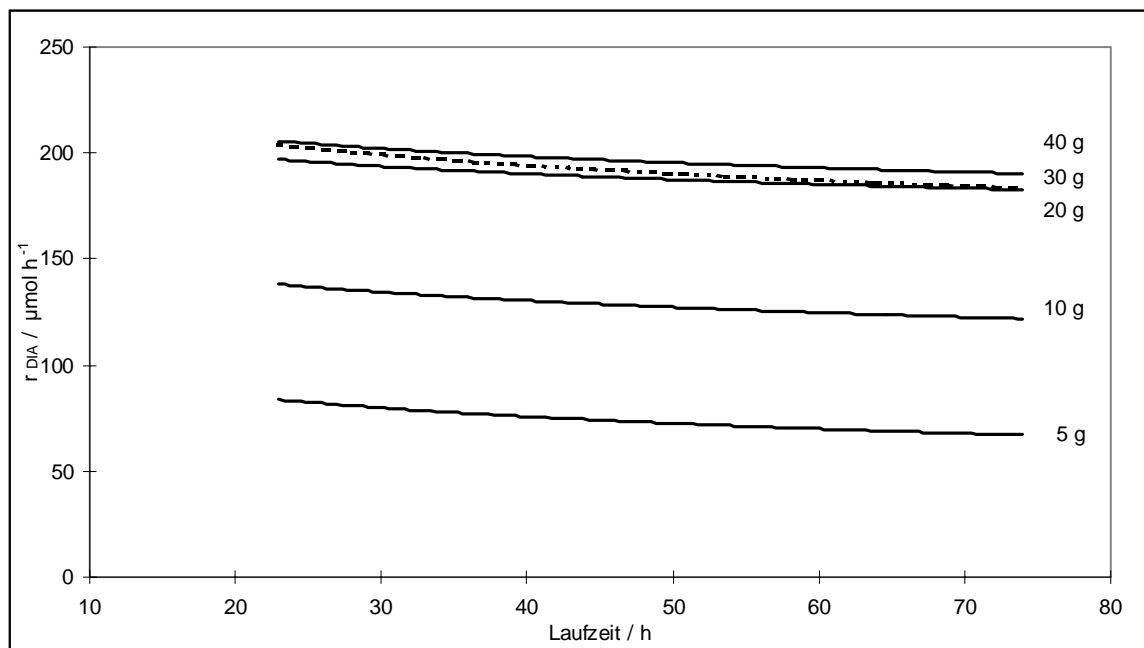


Abb. 5-7: Der zeitliche Aktivitätsverlust des Raney-Nickel-Katalysators zeigt eine schwache Abhängigkeit von der eingesetzten Katalysatormasse. Durch die Adsorption von Braunprodukten werden die aktiven Zentren blockiert, bei weniger Katalysator wird deshalb prozentual mehr Oberfläche deaktiviert. (Temperatur: 55 °C, Druck: 150 bar, c (IMU) : c (DA) = 3,4, VWZ: 125 min, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>)

### 5.2.3 Einfluß des separaten Osylaminreaktors

Die Versuchsergebnisse von Schüttenhelm haben gezeigt, daß der erste Teilschritt der reduktiven Aminierung, die Bildung der Osylamine, bei Verwendung von Alkylaminen sehr schnell verläuft. Für die Aminierung von Isomaltulose mit Ammoniak oder Hydrazin wurden nach einer Reaktionszeit von 17 Stunden die besten Ergebnisse erzielt, für die Aminierung mit n-Butylamin konnte die Hydrierung hingegen direkt nach dem Mischen der Edukte (15 min) gestartet werden ohne einen Ausbeute- oder Selektivitätsverlust hinnehmen zu müssen. Für die reduktive Aminierung n-Dodecylamin wurde allerdings eine optimale Osylaminreaktionszeit von 1 Stunde ermittelt. Die Reaktionstemperatur wurde dabei zur Verminderung der Nebenproduktbildung auf 10 °C gehalten.

Mit Hinblick auf eine technische Realisierung dieses Verfahrens war es interessant zu untersuchen, welche Bedingungen (Reaktionszeit, Temperatur) für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin optimal sind. Aus diesem Anlaß wurde einerseits bei den diskontinuierlichen Versuchen die Osylaminreaktionszeit zwischen 10 und 60 Minuten variiert wobei die Reaktionstemperatur bei 10 °C belassen wurde [170],

und andererseits bei der kontinuierlichen Hydrieranlage die Reaktion mit und ohne einen separaten Osylaminreaktor durchgeführt. Der hierzu verwendete Rohrreaktor ist zur Variation der Verweilzeit austauschbar und kann gekühlt werden.

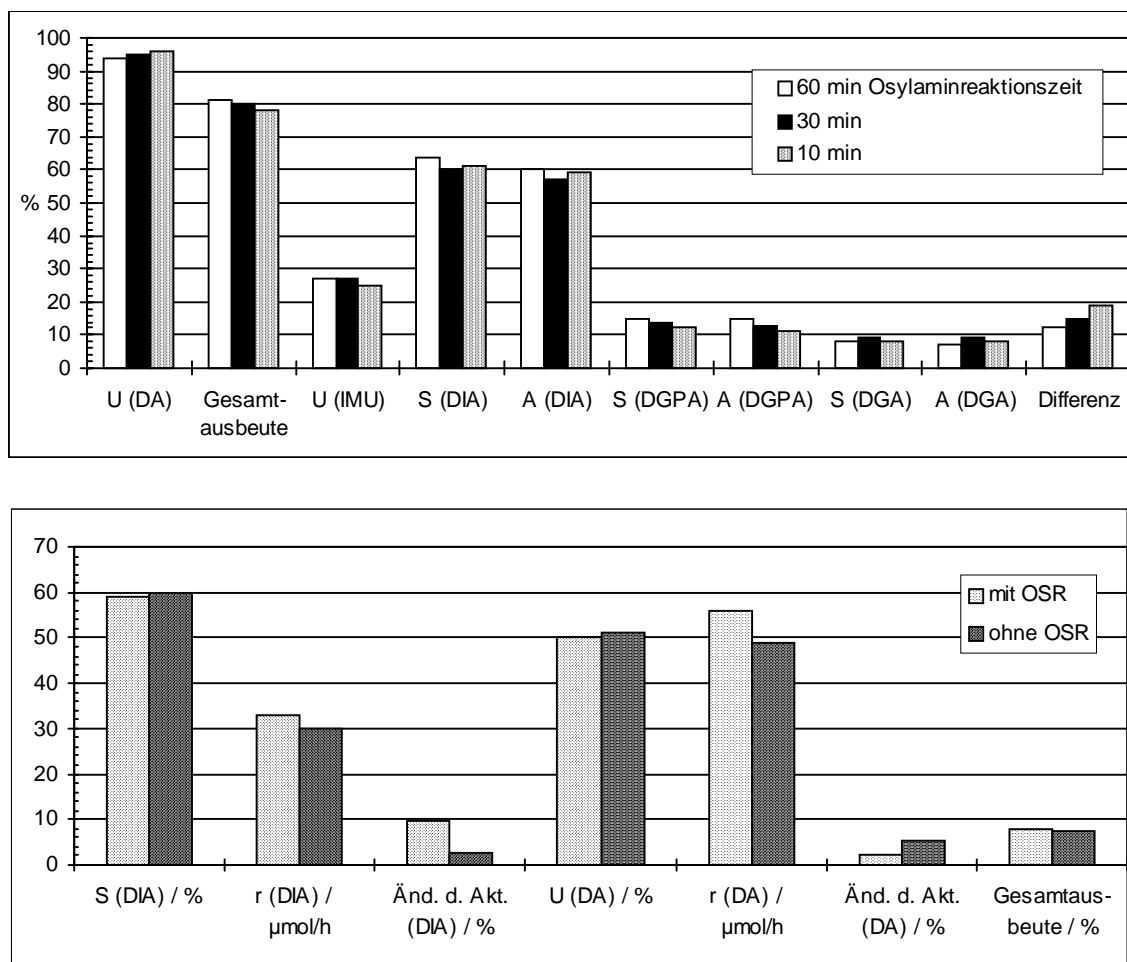


Abb. 5-8: Im oberen Diagramm sind die Vergleichsparameter für die reduktive Aminierung unter Standardbedingungen bei unterschiedlichen Osylaminreaktionszeiten gegenübergestellt (150 bar, 50 °C, pH 11, 15 % ( $\text{g}_{\text{Kat.}} \cdot \text{g}_{\text{IMU}}^{-1}$ ) Raney-Nickel, IMU/DA = 3, 480  $\text{min}^{-1}$ , Vergleich nach 24 h Reaktionszeit). Im unteren Diagramm sind die Parameter für den Fall der kontinuierlichen Fahrweise mit und ohne Osylaminreaktor (Verweilzeit: 30 min) gezeigt. Bei der Fahrweise mit Osylaminreaktor wurde dieser auf 10 °C temperiert, ohne diesen Reaktor wurden die Eduktlösungen bei Zimmertemperatur direkt vor dem Hydrierreaktor gemischt (150 bar, 55 °C, pH 11, 20,0 g Raney-Nickel, IMU/DA = 3,4, VWZ: 125 min, 1400  $\text{min}^{-1}$ , Vergleich nach 70 h Reaktionszeit).

Alle durchgeführten Versuche ergeben im Rahmen der Reproduzierbarkeit keine signifikanten Unterschiede der Vergleichskriterien. Sowohl die Dauer der Osylaminreaktion als auch eine höhere Temperatur (30 °C) bei sehr kurzer Reaktionszeit im Sekundenbereich besitzen keinen Einfluß auf das Ergebnis der Hydrierung. Abbildung 5-8 zeigt im oberen Diagramm eine Gegenüberstellung der Vergleichsparameter bei



verschiedenen Reaktionszeiten und im unteren Diagramm die Gegenüberstellung der Parameter in der kontinuierlichen Hydrierapparatur mit und ohne den Osylaminreaktor. Die folgenden Versuche in der kontinuierlichen Hydrierapparatur wurden deshalb ohne den separaten Osylaminreaktor durchgeführt, die Eduktlösungen werden bei dieser Fahrweise direkt vor dem Reaktor gemischt. Für die Experimente in der Batch-Apparatur wurde die Osylaminreaktionszeit so weit wie möglich verkürzt (10 min) und die Reaktion bei Zimmertemperatur durchgeführt.

#### **5.2.4 Temperaturabhängigkeit der reduktiven Aminierung**

Im Rahmen der von Schüttenhelm durchgeführten Untersuchungen wurde der Einfluß der Hydriertemperatur im Bereich von 40 bis 70 °C auf die Selektivität der Hauptprodukte (DIA, DGPA und DGA) bei quantitativem Umsatz betrachtet. Dabei stellte sich in Richtung zu höheren Temperaturen eine Selektivitätsminderung für DIA und eine Selektivitätserhöhung für DGPA und DGA heraus.

Besonders für die kontinuierliche Verfahrensweise ist die Temperaturabhängigkeit der reduktiven Aminierung von großer Bedeutung, da die Verweilzeiten im Reaktor hierbei wesentlich niedriger sind (ca. 2 Stunden), als im Batch-Betrieb (ca. 24 Stunden). Durch die niedrigen Verweilzeiten sollte es möglich sein die Reaktion auch bei höheren Temperaturen durchzuführen, ohne einen großen Selektivitätsverlust in Kauf nehmen zu müssen. Dadurch ließe sich die Produktbildungsgeschwindigkeit und die Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) steigern.

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der reduktiven Aminierung wurde die Hydriertemperatur von 55 bis 90 °C unter sonst identischen Standard-Reaktionsbedingungen variiert. Abbildung 5-9 zeigt den zeitlichen Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf für die Hauptprodukte DIA, DGPA und DGA und n-Dodecylamin.

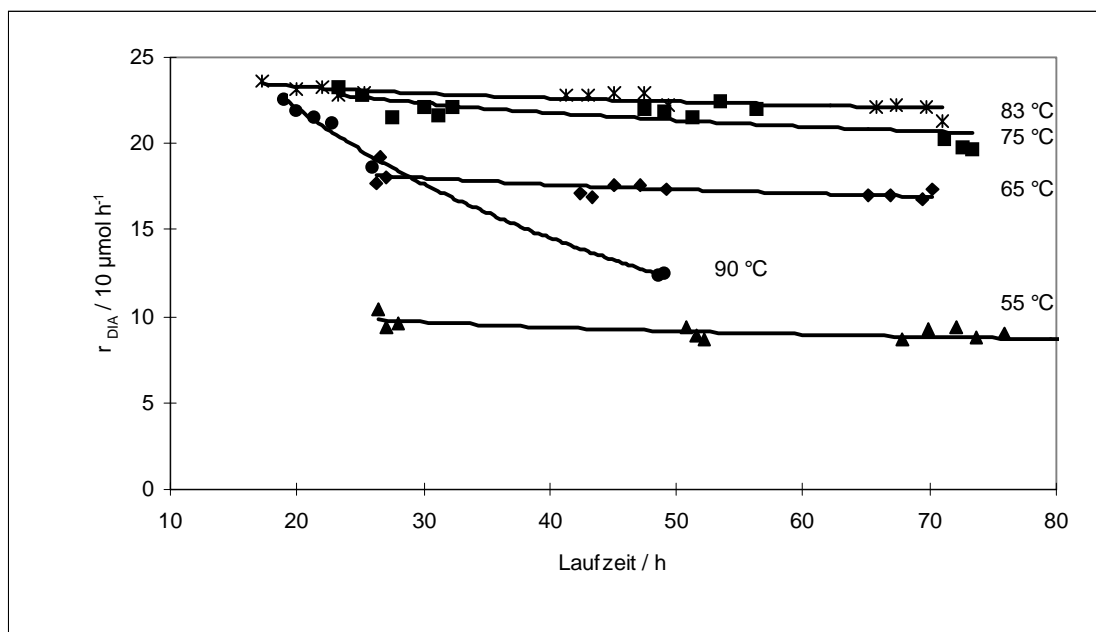


Abb. 5-9: Der zeitliche Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf des Hauptproduktes DIA bei unterschiedlichen Hydriertemperaturen der reduktiven Aminierung. Wie erwartet steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur, beim Überschreiten einer „kritischen“ Temperatur (90 °C) setzt eine sehr viel schnellere Desaktivierung des Raney-Nickel-Katalysators ein als bei den niedrigeren Temperaturen (150 bar, pH 11, 20,0 g Raney-Nickel, IMU/DA = 3,4, VWZ: 125 min, 1400 min<sup>-1</sup>). Aus Gründen der Übersichtlichkeit der folgenden Balkendiagramme werden die Reaktionsgeschwindigkeiten auch hier um den Faktor 10 verkleinert dargestellt.

Wie erwartet, läßt sich die Produktbildungsgeschwindigkeit durch eine Temperaturerhöhung steigern, allerdings nur bis zu einer „kritischen“ Grenztemperatur, bei der eine schlagartige Verschlechterung der Reaktionskriterien eintritt. Deutlich erkennbar ist diese Grenzüberschreitung auch an der braungelben Verfärbung, die bei 90 °C im Reaktor entsteht. Aus diesem Grund mußte die Reaktion bei diesem Versuch auch nach 50 Stunden abgebrochen werden, denn es werden auch braune, ölig-klebrige Produkte gebildet, die im Lösungsmittel schlecht löslich sind und sich innerhalb der Anlage an Einbauten und Rohrleitungen festsetzen. Die Vergleichskriterien bei den Experimenten mit unterschiedlichen Temperaturen sind in Abbildung 5-10 gegenübergestellt, wobei die Werte des Versuches bei 90 °C durch Extrapolation auf 70 h erhalten wurden.

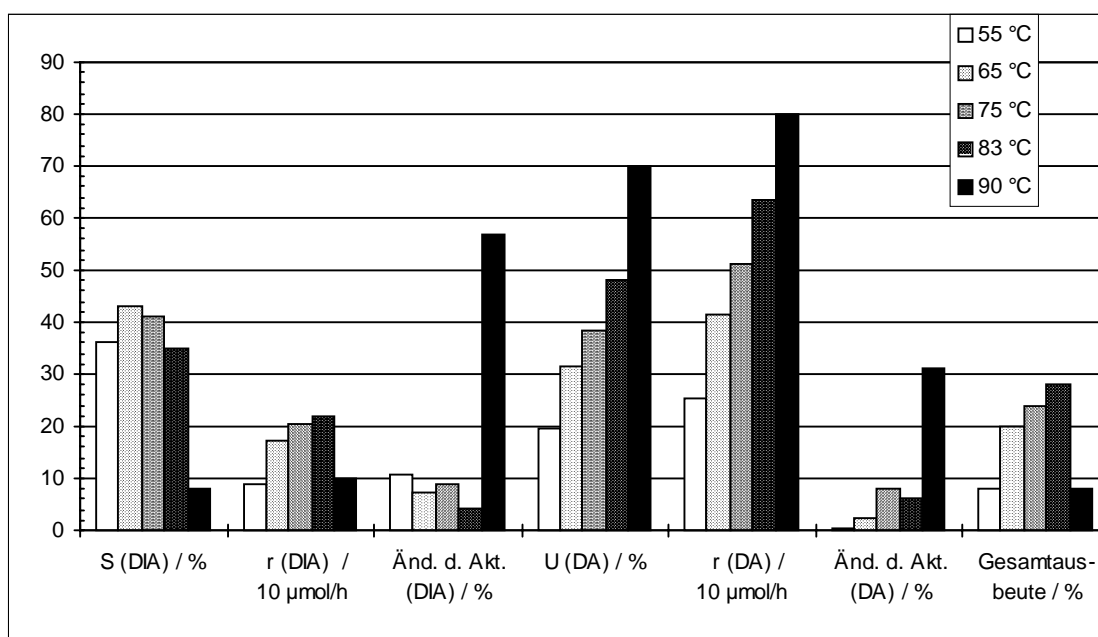


Abb. 5-10: Die Gegenüberstellung der Vergleichskriterien bei verschiedenen Hydriertemperaturen zeigt für die Experimente bis 83 °C eine Verbesserung durch steigende Produktbildungsgeschwindigkeiten, DA-Umsatz und Gesamtausbeute bei nahezu unveränderter Selektivität. Bei 90 °C tritt jedoch eine drastische Verschlechterung der Bewertungskriterien auf, wie die sprunghaften Änderungen von Selektivität, Gesamtausbeute und besonders der Aktivitätsänderungen zeigen.

Auch bei Betrachtung dieser Kriterien bestätigt sich das oben beschriebene Verhalten, denn für die Experimente zwischen 55 und 83 °C kann man durch die Temperaturerhöhung eine Verbesserung erzielen, die sich durch gestiegene Reaktionsgeschwindigkeiten, Gesamtausbeute und DA-Umsatz verdeutlicht, wobei die Selektivität nahezu konstant bleibt. Das Experiment bei 90 °C ist jedoch gekennzeichnet durch eine sehr geringe Selektivität und vor allem durch den starken Aktivitätsverlust des Katalysators während der Reaktion.

Diese sprunghafte Änderung im Reaktionsverlauf deutet auf eine Änderung des Reaktionsmechanismus beim Überschreiten dieser Grenztemperatur hin. Die Bildungsgeschwindigkeit der Braunprodukte durch Nebenreaktionen (Maillard-Reaktion und alkalischer Zuckerabbau) wird bei hohen Temperaturen stärker beschleunigt, als die Bildungsgeschwindigkeit der gewünschten aminierten Hauptprodukte. Da sowohl der DA-Umsatz als auch die DA-Abreaktionsgeschwindigkeit keinen sprunghaften Anstieg bei 90 °C besitzen, liegt die Vermutung nahe, daß die zusätzlich gebildeten

Braunprodukte hauptsächlich aus dem im Überschuß eingesetzten, leider nicht analysierbaren, Zucker stammen.

Diese durchgeführte Untersuchung führte zur Definition neuer Standardreaktionsbedingungen, denn durch die Temperaturerhöhung konnte eine bessere Gesamtperformance der Reaktion erzielt werden. Als neue Standardtemperatur wurden 75 °C festgelegt. Bei dieser Temperatur ist die Ausbeute zwar etwas geringer als bei 83 °C, die Selektivität ist hingegen höher.

### **5.2.5 Druckabhängigkeit der reduktiven Aminierung**

In der Arbeit von Schüttenhelm wurde aus systemtechnischen Gründen keine Variation des Reaktionsdruckes vorgenommen. Die Optimierung dieses Prozeßparameters ist jedoch von großer Bedeutung, sowohl für die Reaktion (Partialdruckerhöhung des Wasserstoffs kann Reaktionsgeschwindigkeit beeinflussen) als auch für die großtechnische Umsetzung dieses Verfahrens, das mit zunehmendem Druck überproportional steigende Investitionskosten verursacht. Zur Untersuchung der Druckabhängigkeit der reduktiven Aminierung von Isomaltulose wurde die Reaktion unter Standardbedingungen in dem Bereich von 30 bis 200 bar durchgeführt. Die Begrenzung auf diese Werte ist apparativ festgelegt, da unterhalb von 30 bar der Differenzdruck über die Sintermetallfritte zur Katalysatorabtrennung und das Regelventil am Rektorausgang nicht ausreichend ist, die Druckgasflaschen mit 200 bar gefüllt sind und kein Wasserstoffkompressor verfügbar war. In Abbildung 5-11 sind die zeitlichen Bildungsgeschwindigkeitsverläufe von DIA bei verschiedenen Drücken dargestellt und in Abbildung 5-12 den Vergleichsparametern gegenübergestellt. Es zeigt sich dabei, daß im Rahmen der Reproduzierbarkeit keine signifikante Druckabhängigkeit in dem untersuchten Bereich existiert. Die Konzentration des gelösten Wasserstoffes und die Diffusion des Wasserstoffes in die flüssige Phase sind somit nicht reaktionsgeschwindigkeitslimitierend.

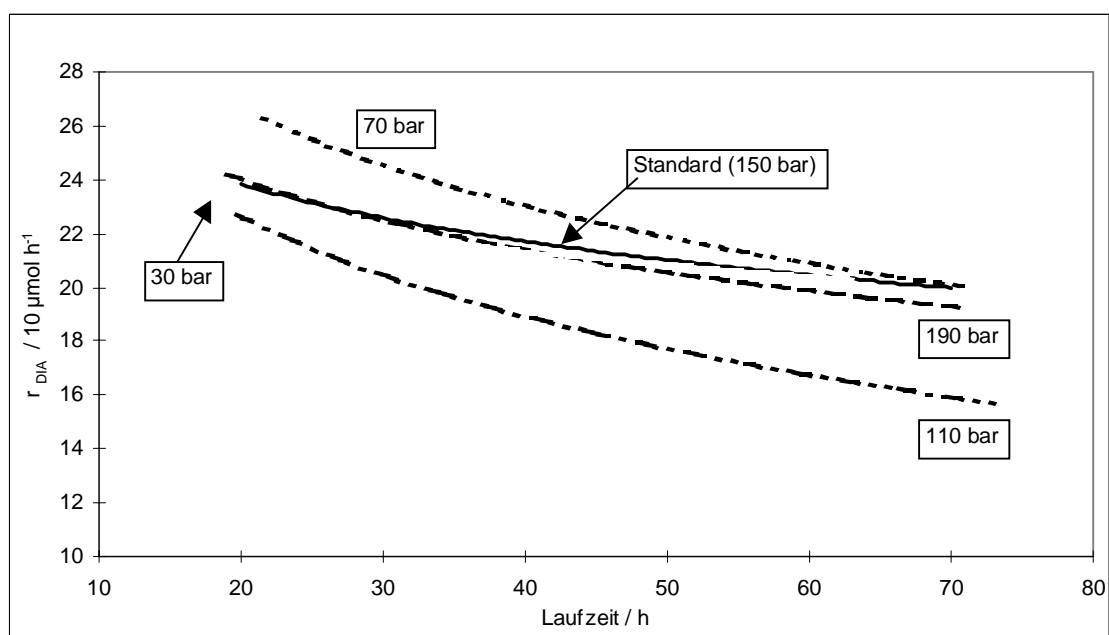


Abb. 5-11: Der zeitliche Bildungsgeschwindigkeitsverlauf von DIA bei verschiedenen Wasserstoffdrücken zeigt keine signifikante Abhängigkeit (Temperatur: 75 °C,  $c(\text{IMU}) : c(\text{DA}) = 3,4$ , VWZ: 125 min, Rührer: 1400  $\text{min}^{-1}$ , 20,0 g Raney-Nickel-Katalysator)..

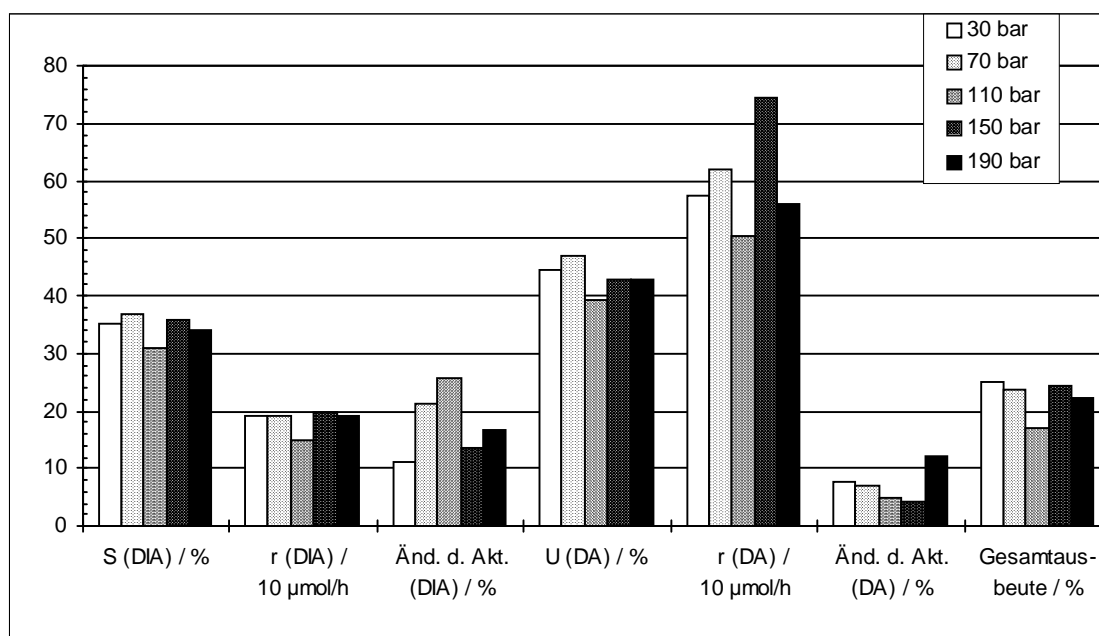


Abb. 5-12: Die Gegenüberstellung der Vergleichsparameter zeigt bei deutlich unterschiedlichen Drücken nur geringfügige Unterschiede.

Durch diese Untersuchung wurde nochmals das schon in Kapitel 5.1 vorgestellte Ergebnis der Gradientenfreiheit bestätigt, denn außer durch Variation der Rührerdrehzahl kann man bei heterogen katalysierten Dreiphasenreaktionen auch durch Druckvariation

die Gradientenfreiheit überprüfen. Da sich hier keine Druckabhängigkeit andeutet, ist dies ein weiteres Indiz für eine Gradientenfreiheit.

### 5.2.6 Variation der mittleren Verweilzeit

Die Optimierung der mittleren Verweilzeit konnte durch die Veränderung des Volumens- bzw. Massenstromes, der pro Zeiteinheit durch den Reaktor fließt, durchgeführt werden, wobei sich systembedingt auch die Katalysatorbelastung ändert. Zunächst wurde eine, im Vergleich zu den Standardbedingungen, niedrigere und eine höhere mittlere Verweilzeit eingestellt. Abbildung 5-13 zeigt die Vergleichsparameter für die drei verschiedenen Verweilzeiten.

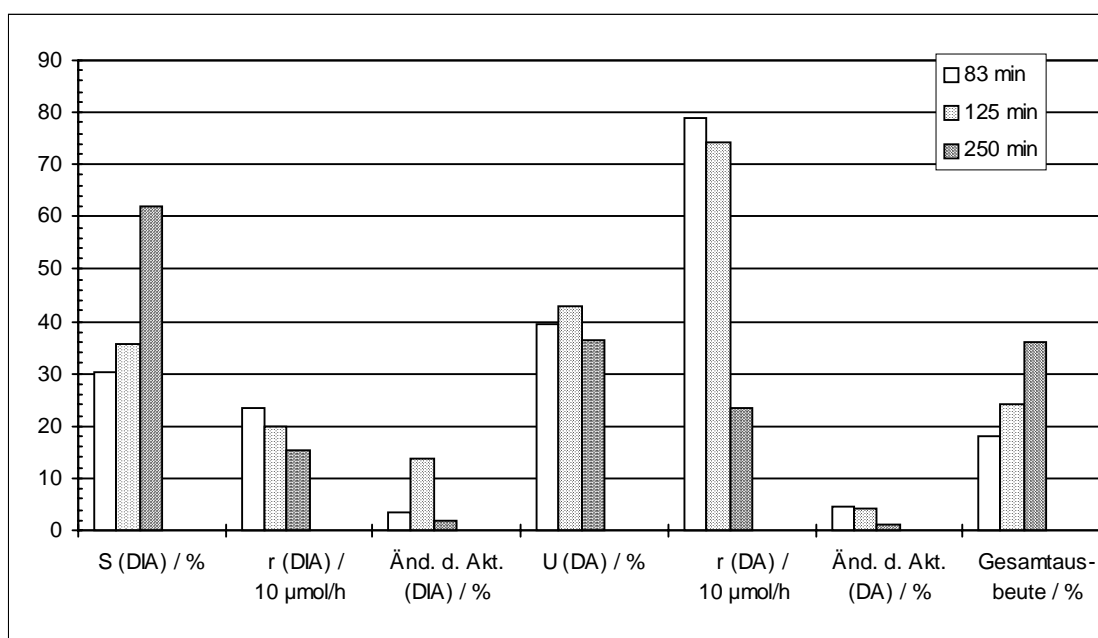


Abb. 5-13: Die Gegenüberstellung der Vergleichskriterien für drei verschiedene Verweilzeiten (150 bar, 55 °C, pH 11, 20,0 g Raney-Nickel, IMU/DA = 3,4, 1400 min<sup>-1</sup>, Vergleich nach 70 h Reaktionszeit).

Erwartungsgemäß nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Produkte und des n-Dodecylamins mit größerer Verweilzeit ab, ebenso wie die Gesamtausbeute und damit auch der produktbezogene Isomaltuloseumsatz mit steigender Verweilzeit zunehmen. Der Umsatz an n-Dodecylamin bleibt hingegen nahezu unverändert während die Produktselektivität bezüglich DIA mit größerer Verweilzeit zunimmt. Eine Selektivitätszunahme mit höherer Verweilzeit ließe sich erklären mit unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten von aminierten Hauptprodukten und analytisch nicht

erfaßbaren Nebenprodukten, wobei die Nebenprodukte schneller gebildet werden müßten als die Hauptprodukte. Desweiteren haben Untersuchungen im Batchreaktor gezeigt, daß zu Beginn der Reaktion das Verhältnis von DIA zu DGPA + DGA geringer ist als gegen Ende, so daß in den ersten Stunden die Selektivität bezüglich DIA niedriger ist.

Eine Veränderung der Verweilzeit führt zu einer „Zwickmühle“. Entweder ergeben sich Vorteile bzgl. Selektivität und Ausbeute oder bzgl. der Reaktionsgeschwindigkeit, die immer mit Nachteilen von anderen Bewertungskriterien verknüpft sind. Die mittlere Verweilzeit wurde deshalb bei 125 Minuten belassen, zumal diese Fragestellung später noch einmal aufgegriffen werden sollte.

### **5.3 Der Molybdän-dotierte Raney-Nickel Katalysator**

Ein Molybdän-dotierter Raney-Nickel Katalysator von der Firma Südzucker konnte bei der Katalysatorprüfung in der Batch-Apparatur eine deutlich bessere Gesamtperformance vorweisen, als der Standard Raney-Nickel Katalysator der Firma Acros. Als Vertreter der Raney-Katalysatoren wurde dieser Katalysator ebenfalls in der kontinuierlichen Hydrierapparatur untersucht.

#### **5.3.1 Vergleich der beiden Raney-Nickel Katalysatoren unter Standardbedingungen**

Zunächst wurde der Molybdän-dotierte Raney-Nickel Katalysator unter Standardbedingungen (75 °C, 150 bar, 125 min VWZ, Massenstrom 0,8 g/min, molares Verhältnis IMU / DA = 3,4, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, 20,0 g Katalysator) eingesetzt. Dabei zeigte sich recht schnell die Korrespondenz der Ergebnisse mit den Screeningversuchen in der Batch-Apparatur. In Abbildung 5-14 sind die Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe der beiden Raney-Nickel Katalysatoren für die drei Hauptprodukte DIA, DGPA und DGA gegenübergestellt. Man kann zum einen erkennen, daß die DIA-Bildungsgeschwindigkeit des Mo-dotierten Raney-Nickels sehr viel größer ist als beim Standard Raney-Nickel und zum anderen, daß die Katalysatoraktivität nicht, wie dies

bisher immer der Fall war, abnimmt sondern während der 70 Stunden Versuchsdauer geringfügig zunimmt.

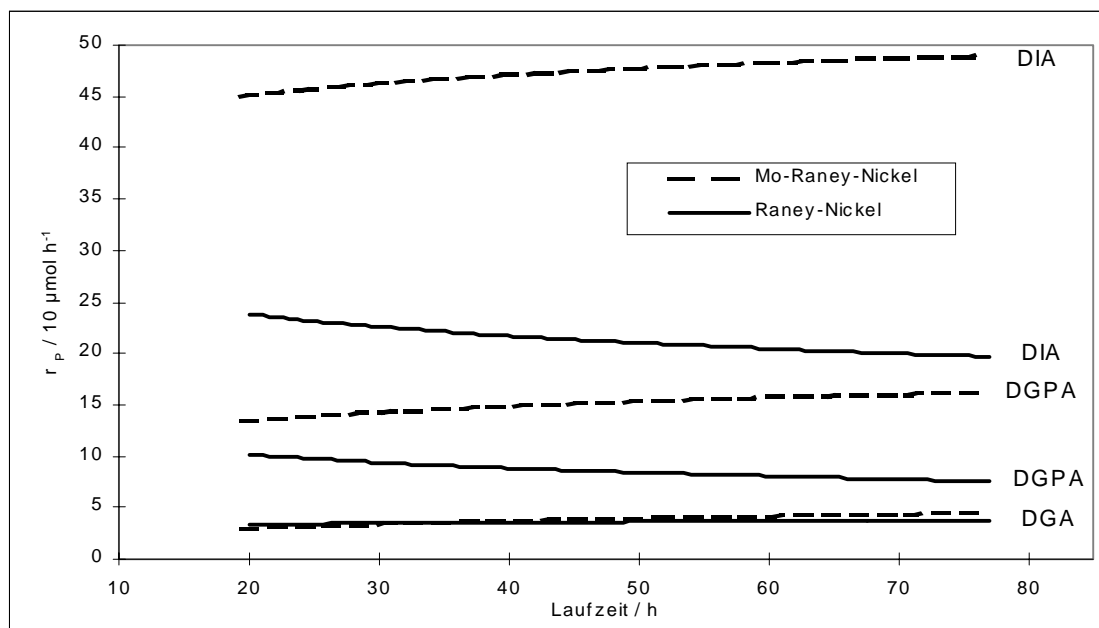


Abb. 5-14: Der Vergleich des Molybdän-dotierten Raney-Nickel Katalysators mit dem Standard Raney-Nickel unter Standardbedingungen zeigt wesentlich größere Produktbildungsgeschwindigkeiten und eine geringfügig zunehmende Katalysatoraktivität während der Versuchsdauer (150 bar, 55 °C, pH 11, 20,0 g Mo-Raney-Nickel, IMU/DA = 3,4, VWZ: 125 min, 1400 min<sup>-1</sup>).

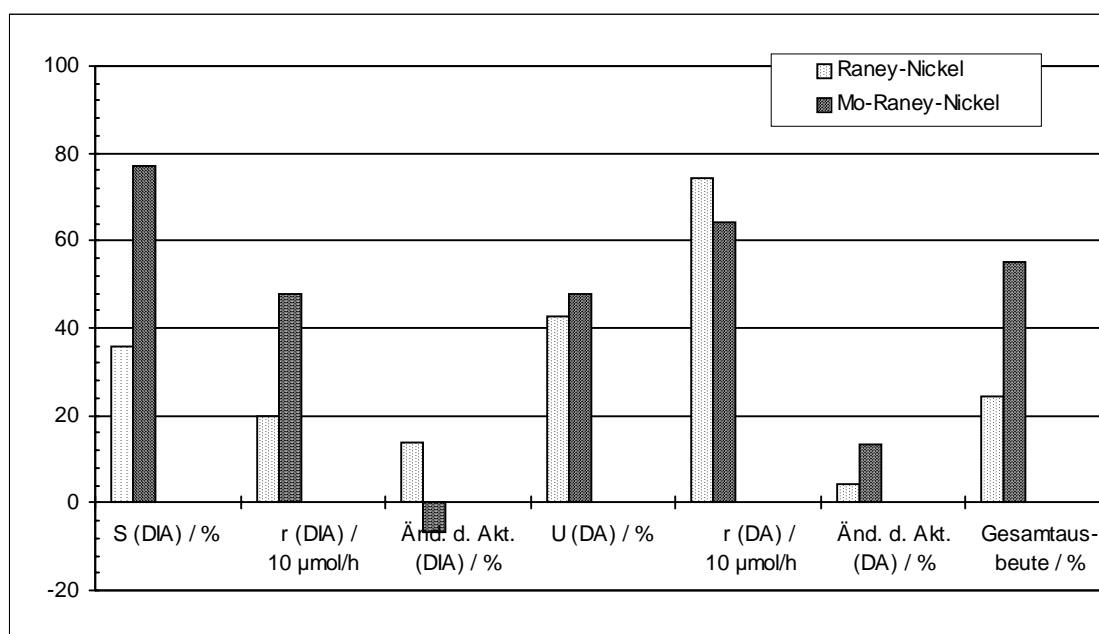


Abb. 5-15: Bei Verwendung des Molybdän-dotierten Raney-Nickel Katalysators unter Standardbedingungen können alle Vergleichskriterien von einer signifikanten Verbesserung profitieren.



Auch die in Abbildung 5-15 zusammengefaßten Bewertungskriterien spiegeln deutlich die generell bessere Gesamtperformance des Mo-dotierten Raney-Nickels. Die negative Aktivitätsänderung des Mo-dotierten Raney-Nickels entspricht dabei einer Aktivitätszunahme, während eine positive Aktivitätsänderung eine Katalysatordeaktivierung bedeutet. Diese Definition erfolgte aus historischen Gründen, da zunächst nur von einem Aktivitätsverlust während der Hydrierung ausgegangen wurde.

Da dieser Katalysator sehr vielversprechend erschien, wurde der Molybdän-dotierte Raney-Nickel auch bei unterschiedlichen Temperaturen getestet, da sich hierbei die größten Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf ergeben, wie die Untersuchungen am Standard-Raney-Nickel gezeigt haben.

### **5.3.2 Temperaturvariation bei dem Molybdän-dotierten Raney-Nickel Katalysator**

Auch für diesen Katalysator sollte eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Katalysatorperformance von der Temperatur zu erwarten sein. Besonders interessant erschien es zu prüfen, ob dieser Katalysator auch dem beim Standard-Raney-Nickel beobachteten sprunghaften Aktivitätsverlust ab einer bestimmten Hydriertemperatur unterliegt. Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit wurde der Molybdän-dotierte Katalysator bei Temperaturen von 75 bis 120 °C eingesetzt. Abbildung 5-16 zeigt den Bildungsgeschwindigkeitsverlauf für DIA bei den unterschiedlichen Temperaturen.

In Anbetracht der besseren Gesamtperformance, die bei dem Molybdän-dotierten Raney-Nickel-Katalysator vorhanden ist, wurde die Temperatur ausgehend von der Standardtemperatur (75 °C) bis auf 120 °C erhöht. Die experimentelle Überprüfung für niedrigere Temperaturen sollte keine Vorteile bzgl. der Reaktionsperformance bringen. In der Abbildung 5-16 ist zu erkennen, daß der Katalysator bei 75 °C seine größte Aktivität besitzt, bei 90 °C jedoch noch keine starke Desaktivierung, wie der Raney-Nickel-Katalysator, zeigt. Bis 105 °C nimmt die Katalysatoraktivität während der Reaktionsdauer noch zu, bei einer Temperatur von 120 °C zeigt sich jedoch auch hier ein Aktivitätsverlust, der allerdings nicht so drastisch ist, wie beim Standard-Raney-Nickel.

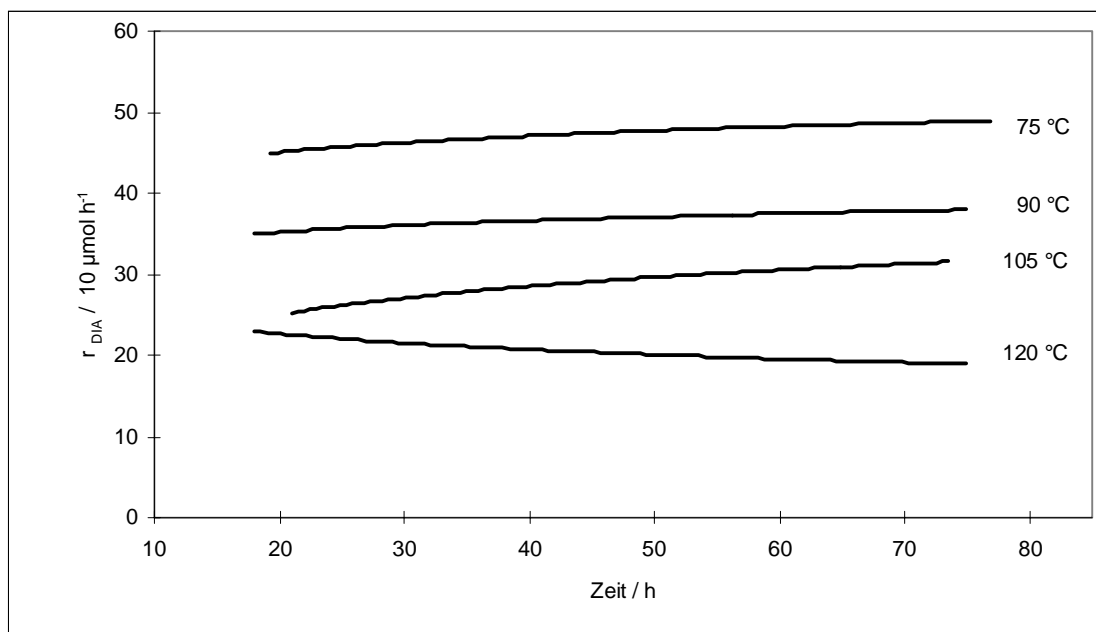


Abb. 5-16: Die Temperaturvariation bei dem Molybdän-dotierten Raney-Nickel Katalysator zeigt die höchste Katalysatoraktivität bei 75 °C. Höhere Temperaturen führen zu einer niedrigeren Aktivität, wobei der sprunghafte Aktivitätsverlust beim Überschreiten einer „Grenztemperatur“, wie bei Standard-Raney-Nickel jedoch ausbleibt (150 bar, pH 11, 20,0 g Mo-Raney-Nickel, IMU/DA = 3,4, VWZ: 125 min, 1400 min<sup>-1</sup>).

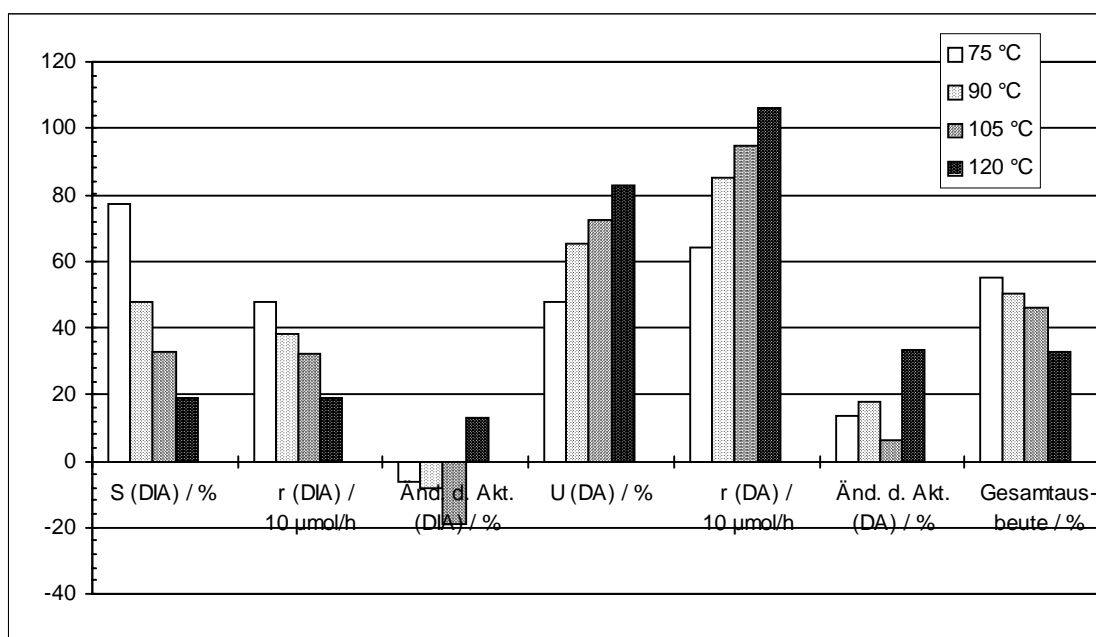


Abb. 5-17: Die Gegenüberstellung der Vergleichsparameter für die Temperaturvariation des Molybdän-dotierten Raney-Nickel-Katalysators zeigt eine sinkende Selektivität und Ausbeute mit höheren Temperaturen. Der zunehmende DA-Umsatz läßt auf die vermehrte Bildung von analytisch nicht erfaßbaren Nebenprodukten schließen.

Desweiteren setzt bei 120 °C Hydriertemperatur eine Fragmentierung des Zuckers ein, die sich durch eine unüberschaubare Anzahl an Peaks im Chromatogramm der HPLC-

Analytik bemerkbar macht und die teilweise die Peaks der Hauptprodukte überlagern. Die übrigen Vergleichskriterien sind in Abbildung 5-17 gegenübergestellt und zeigen sehr schön die abnehmende Selektivität bei zunehmendem Umsatz und Temperatur. Weiterhin kann man erkennen, daß die Bildungsgeschwindigkeit des Hauptproduktes (DIA) mit steigender Temperatur abnimmt, während die Abreaktionsgeschwindigkeit des n-Dodecylamins zunimmt. Durch die höhere Temperatur wird die Bildung der nicht analytisch erfaßbaren Nebenprodukte forciert, wodurch die DA-Konzentration im Reaktionsgemisch sinkt und demzufolge die DIA-Bildungsgeschwindigkeit abnimmt. Insgesamt ergibt sich durch eine Temperaturerhöhung über 75 °C keine Verbesserung der Reaktionsperformance. Zwar erhöht sich mit steigender Temperatur der DA-Umsatz, was besonders bezüglich einer späteren Produktaufarbeitung von Vorteil wäre, aber die sinkende Selektivität und Ausbeute der Produkte besitzen eine größere Priorität für die Reaktionsbewertung.

## 5.4 Der Palladium-Aktivkohle-Katalysator

Der dritte untersuchte Katalysator ist ein Edelmetallkatalysator mit 5 % ( $\text{g}_{\text{Metall}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) Palladium auf einem Aktivkohleträger. Dieser Katalysator hatte sich bei den Untersuchungen in der Batch-Apparatur als derjenige mit der besten Performance herausgestellt und ist dem Standard-Raney-Nickel Katalysator deutlich überlegen. Insbesondere die Anfangsaktivität dieses Katalysators, die ca. achtmal größer ist als beim Raney-Nickel Katalysator, ließ hervorragende Versuchsergebnisse erwarten.

### 5.4.1 Vergleich der Katalysatoren unter Standardreaktionsbedingungen

Zuerst sollte ein Katalysatorvergleich unter Standardreaktionsbedingungen (75 °C, 150 bar, 125 min VWZ, Massenstrom 0,8 g/min, molares Verhältnis IMU / DA = 3,4, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, 10,0 g Pd/Aktivkohle-Katalysator) durchgeführt werden. Bei dem Vergleich der Katalysatoren zeigte sich wiederum die Korrespondenz zu den Batch-Untersuchungen, denn dieser Katalysator konnte nochmals mit einer deutlich größeren Hydrierperformance aufwarten. Abbildung 5-18 zeigt den Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf der Produkte für die drei bisher untersuchten Katalysatoren.

In der Abbildung 5-18 ist die im Vergleich zum Standard-Raney-Nickel und zum Molybdän-dotierten Raney-Nickel deutlich höhere Aktivität des Pd / Aktivkohle-Katalysators zu sehen. Auch hier zeigt sich wieder das schon vom Mo-Raney-Nickel bekannte Einfahrverhalten mit Aktivitätszunahme, daß beim Pd-Katalysator noch ausgeprägter ist. In Abbildung 5-19 sind die Vergleichsparameter für die reduktive Aminierung mit den drei bisher untersuchten Katalysatoren zusammengestellt.

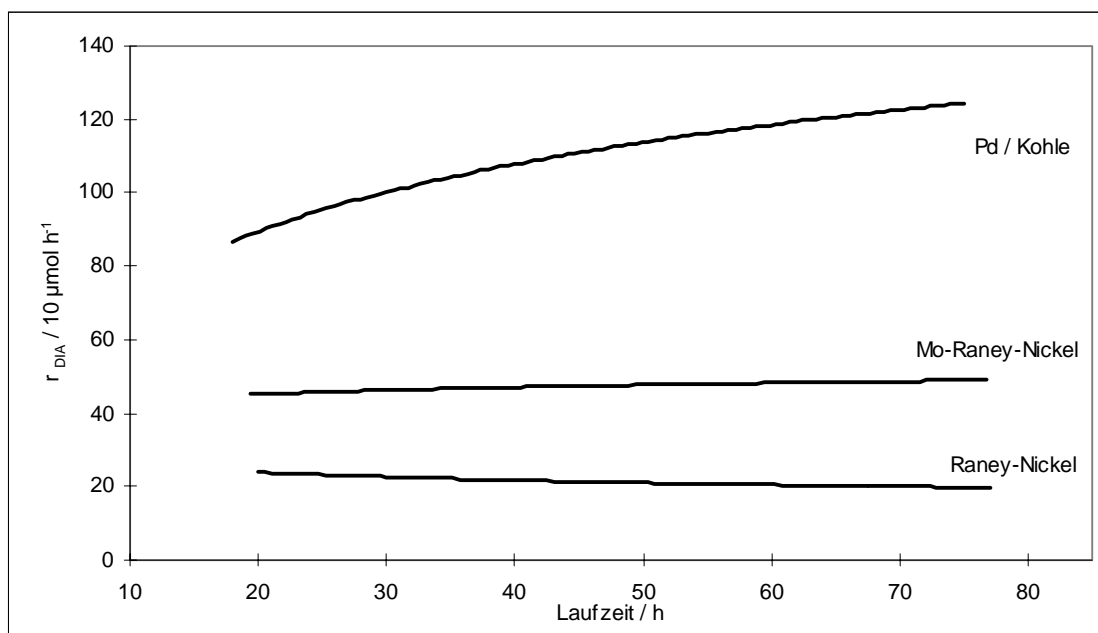


Abb. 5-18: Der Verlauf der Bildungsgeschwindigkeiten des Hauptproduktes DIA zeigt für den aktivkohlegetragerten Palladiumkatalysator eine nochmals deutlich höhere Reaktionsgeschwindigkeit und eine Aktivitätszunahme während 70 Stunden Versuchszeit (150 bar, 75 °C, pH 11, IMU/DA = 3,4, VWZ: 125 min, 1400 min<sup>-1</sup>).

In Anbetracht der sehr guten Leistungen, die der Palladium-Aktivkohle Katalysator aufwies, wurden bei diesem Katalysator auch mehrere Standardansätze unter identischen Bedingungen durchgeführt, um diese zu mitteln und die folgenden Messungen mit diesen gemittelten Standardansätzen exakter vergleichen zu können. Die hieraus erhaltenen Daten sind schon in den Abbildungen 5-18 und 5-19 dargestellt.

Besonders die auffällige Aktivitätszunahme des Pd-Katalysators (Abbildung 5-18 und 5-19) verlangte nach einer weiteren Untersuchung des zeitlichen Aktivitätsverhaltens. Aus systematischen Gründen wurden jedoch zunächst die Reaktionsparameter variiert bzw. optimiert.

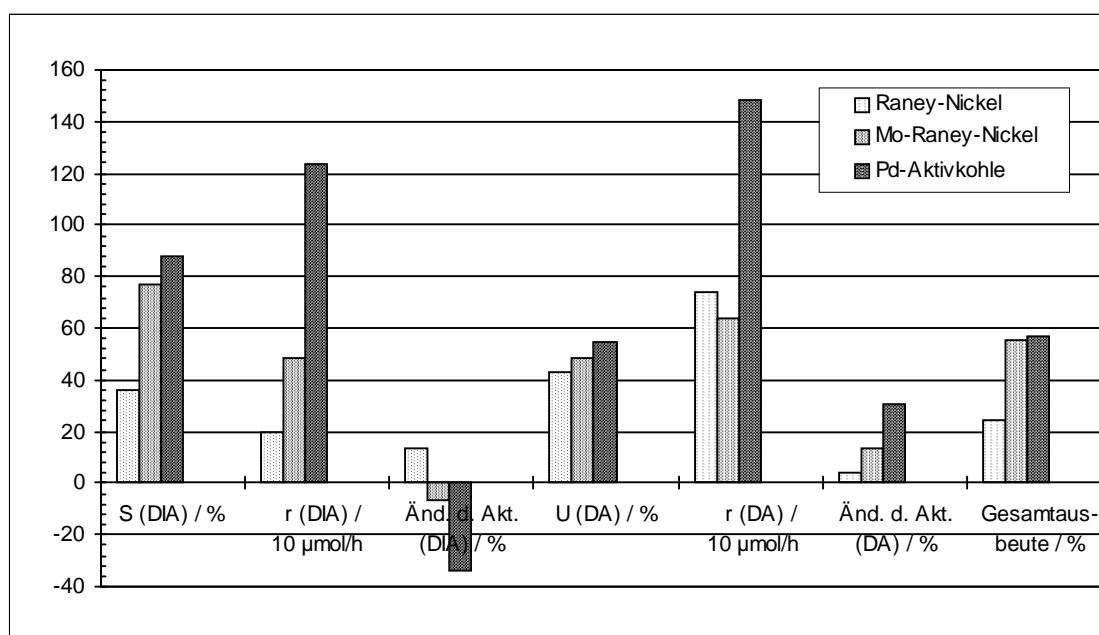


Abb. 5-19: Die Vergleichsparameter für die drei Katalysatoren verdeutlichen die sehr gute Gesamtperformance des Palladium-Aktivkohle-Katalysators. Besonders die Reaktionsgeschwindigkeiten von Produkten und n-Dodecylamin sind im Vergleich zum Mo-dotierten Raney-Nickel Katalysator noch einmal deutlich höher.

#### 5.4.2 Temperaturverhalten des Pd / Aktivkohle-Katalysators

Für den Palladium-Katalysator wurde zuerst die Temperaturvariation durchgeführt, da hierbei die größten Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf zu erwarten waren. Desweiteren war es auch hier interessant zu sehen, bei welcher Temperatur die höchste Katalysatoraktivität auftritt bzw. ab wann eine Desaktivierung eintritt. Die Temperatur wurde zwischen 75 und 135 °C variiert. In Abbildung 5-20 ist der zeitliche DIA-Bildungsgeschwindigkeitsverlauf der verschiedenen Temperaturen dargestellt, in Abbildung 5-21 sind die Vergleichskriterien zusammengefasst.

Wie Abbildung 5-20 zeigt, ist bei einer Reaktionstemperatur von 90 °C noch keine Aktivitätsabnahme des Katalysators zu erkennen, wie dies bei dem Molybdän-dotierten Raney-Nickel Katalysator der Fall ist. Bei 105 °C ist jedoch auch bei diesem Katalysator die Grenze überschritten und die Aktivität nimmt während des Reaktionsverlaufes ab.

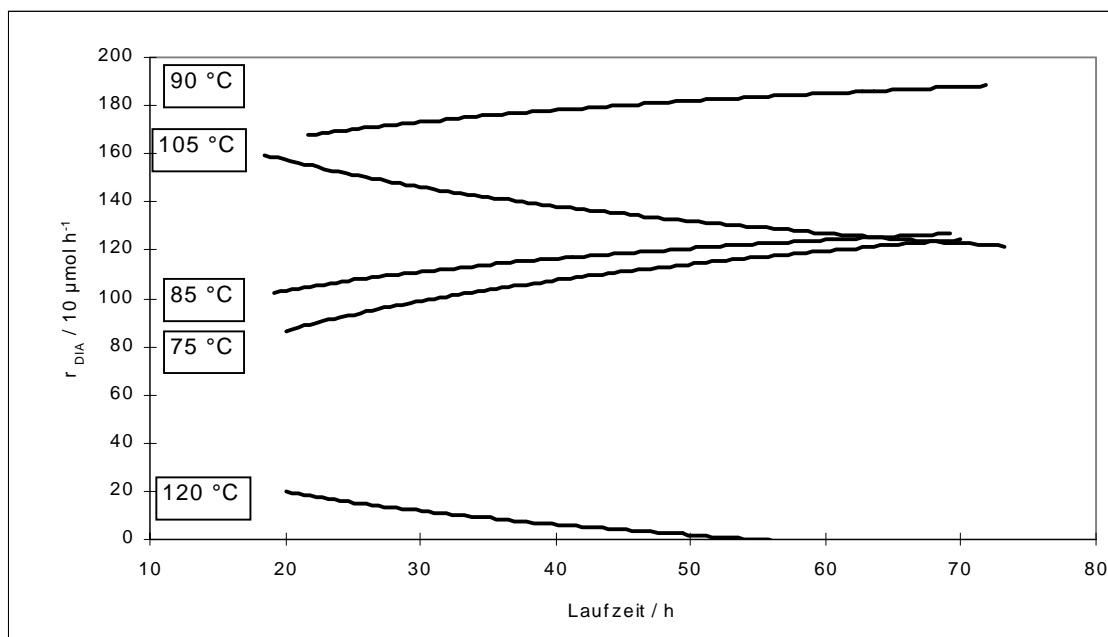


Abb. 5-20: Der zeitliche Verlauf der DIA-Bildungsgeschwindigkeiten für verschiedene Temperaturen mit dem Palladium / Aktivkohle-Katalysator zeigt erst oberhalb von 105 °C eine abnehmende Katalysatoraktivität während der Versuchsdauer (150 bar, pH 11, 10,0 g Pd-Aktivkohle, IMU/DA = 3,4, VWZ: 125 min, 1400 min<sup>-1</sup>).

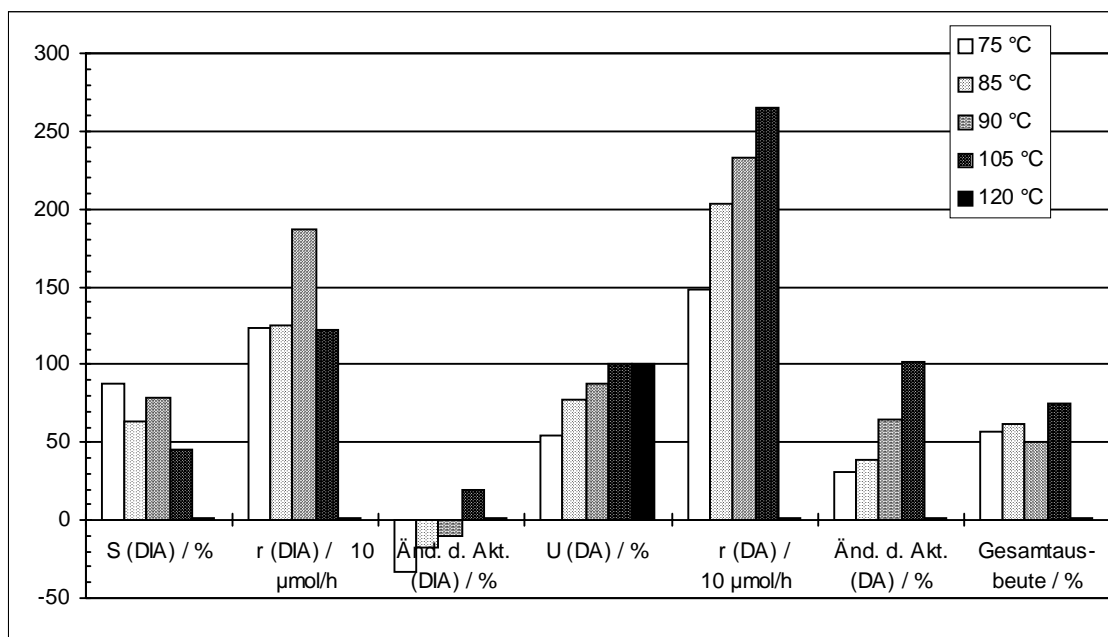


Abb. 5-21: Die Gegenüberstellung der Vergleichsparameter für den Palladium-Katalysator verdeutlicht, daß man diesen Katalysator auch bei höheren Temperaturen als die Raney-Nickel Katalysatoren einsetzen kann.

Eine Temperatur von 90 °C ist für die reduktive Aminierung noch vertretbar, während höhere Temperaturen sich nachteilig auswirken. Besonders die Versuche mit 120 und 135 °C machen deutlich, daß hier eine Obergrenze erreicht ist, denn in den

Chromatogrammen des Reaktorausstrages waren nur Spuren der aminierten Reaktionsprodukte (DIA, DGPA und DGA) zu finden aber unzählige Peaks, die über das gesamte Chromatogramm verteilt waren und nicht zugeordnet werden konnten. Wie der bei diesen Temperaturen 100 %-ige Umsatz an n-Dodecylamin zeigt, wurden hier fast ausschließlich unerwünschte Nebenprodukte, sowohl aus dem Zucker als auch aus dem n-Dodecylamin, gebildet. Wie beim Raney-Nickel Katalysator auch, nimmt mit steigender Temperatur die Selektivität bezüglich der Produkte ab und der Umsatz an n-Dodecylamin zu (Abbildung 5-21). Ebenso verschlechtert sich die Aktivitätsänderung bzgl. der Produkte bei zunehmender Temperatur von negativen Werten (Aktivitätszunahme) zu positiven Werten (Aktivitätsabnahme).

#### **5.4.3 Druckvariation bei dem Pd / Aktivkohle-Katalysator**

Obwohl für den Standard Raney-Nickel Katalysator keine signifikante Druckabhängigkeit festgestellt werden konnte (vgl. Kapitel 5.2.5), sollte diese Untersuchung auch für den wesentlich leistungsfähigeren Palladium-Aktivkohle Katalysator durchgeführt werden. Hierzu wurde die reduktive Aminierung unter Standardreaktionsbedingungen (75 °C, 125 Min VWZ, Massenstrom 0,8 g/min, molares Verhältnis IMU / DA = 3,4, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, 10,0 g Katalysator) durchgeführt und der Druck zwischen 70 und 190 bar variiert. Die in Abbildung 5-22 dargestellten Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe und die in Abbildung 5-23 gegenübergestellten Vergleichsparameter zeigen auch bei diesem Katalysator keinen signifikanten Einfluß des Wasserstoffdruckes auf den Reaktionsverlauf.

Durch diese Untersuchung konnte abermals gezeigt werden, daß ein Wasserstofftransport von der Gas- in die Flüssigphase nicht reaktionsgeschwindigkeitsbestimmend sein kann, vgl. Kapitel 5.1 und 5.2.5.

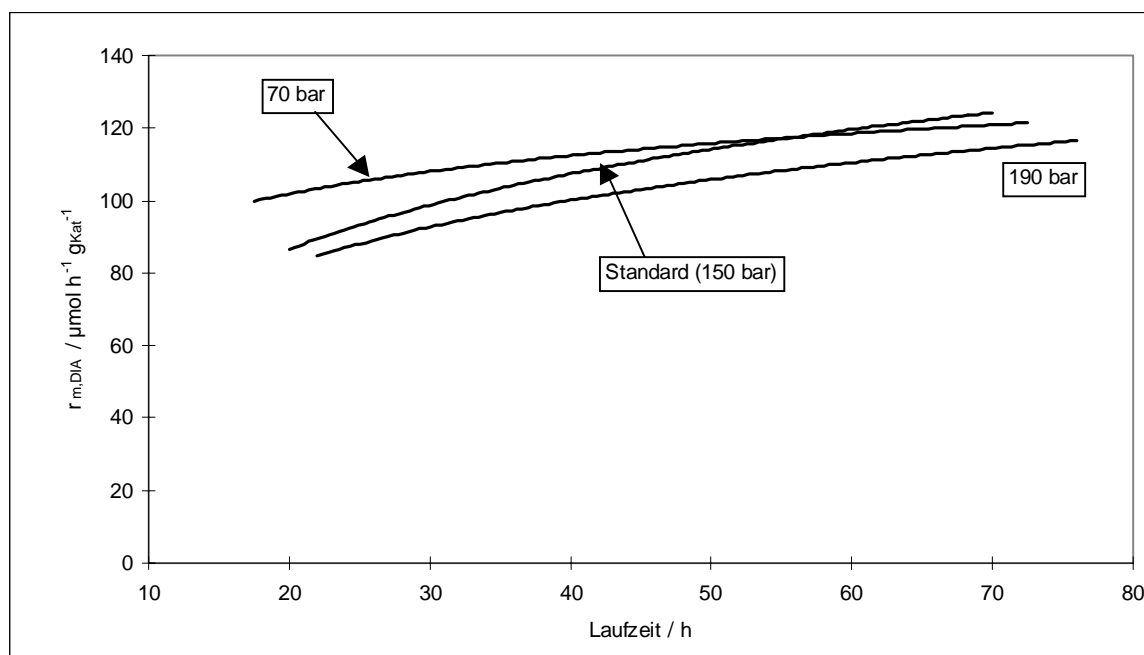


Abb. 5-22: Der Wasserstoffpartialdruck besitzt keinen signifikanten Einfluß auf die Katalysatorperformance, wie die Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe zeigen (75 °C, pH 11, 10,0 g Pd-Aktivkohle, IMU/DA = 3,4, VWZ: 125 min, 1400 min<sup>-1</sup>).

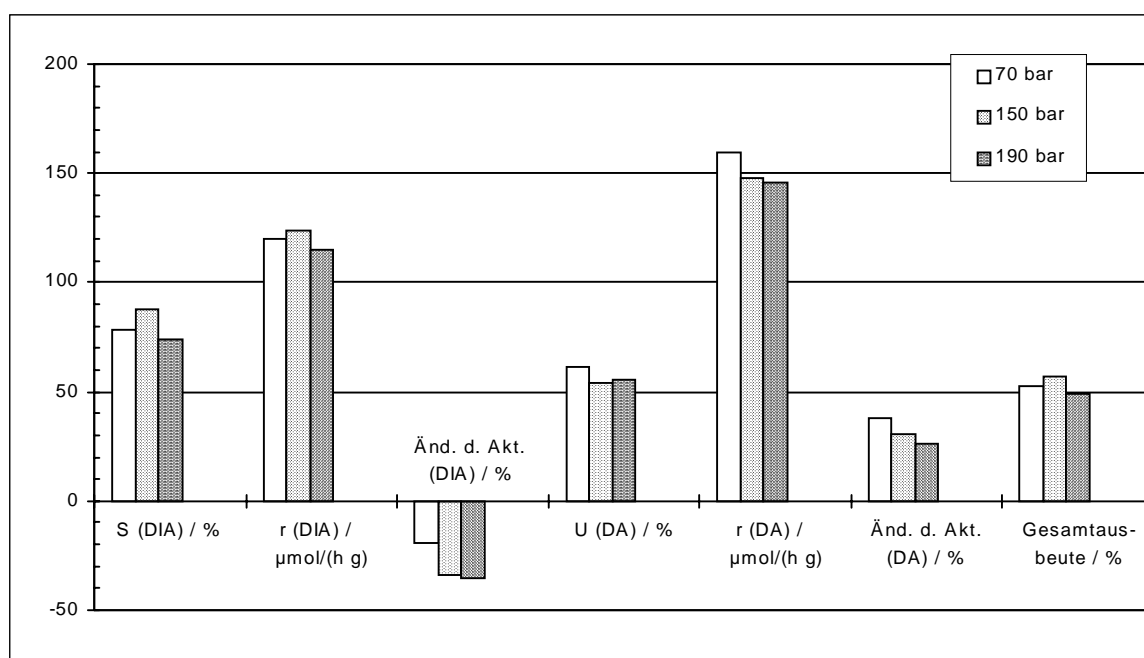


Abb. 5-23: Die Vergleichsparameter für die reduktive Aminierung bei verschiedenen Wasserstoffdrücken mit dem Palladium-Katalysator zeigen im Rahmen der Reproduzierbarkeit ebenfalls keine Unterschiede.



#### 5.4.4 Variation der mittleren Verweilzeit beim Pd / Aktivkohle-Katalysator

Wie in Kapitel 5.2.6 schon vorgestellt wurde, konnte die mittlere Verweilzeit bei dem Raney-Nickel Katalysator nicht optimiert werden, da eine Veränderung der Verweilzeit in eine Richtung sowohl positive als auch negative Auswirkungen auf den Reaktionsverlauf nimmt. Aus diesem Grund wurde die mittlere Verweilzeit bei dem wesentlich aktiveren Palladium-Katalysator variiert, um deren Einfluß noch genauer zu untersuchen. Die Verweilzeiteinstellung erfolgte auch hier wiederum durch die Veränderung des Massen- bzw. Volumenstromes durch den Reaktor. In Abbildung 5-24 sind die bei den unterschiedlichen Verweilzeiten erhaltenen experimentellen Reaktionsgeschwindigkeitsverläufe des Hauptproduktes DIA aufgetragen und in Abbildung 5-25 finden sich die Vergleichskriterien in einer Gegenüberstellung.

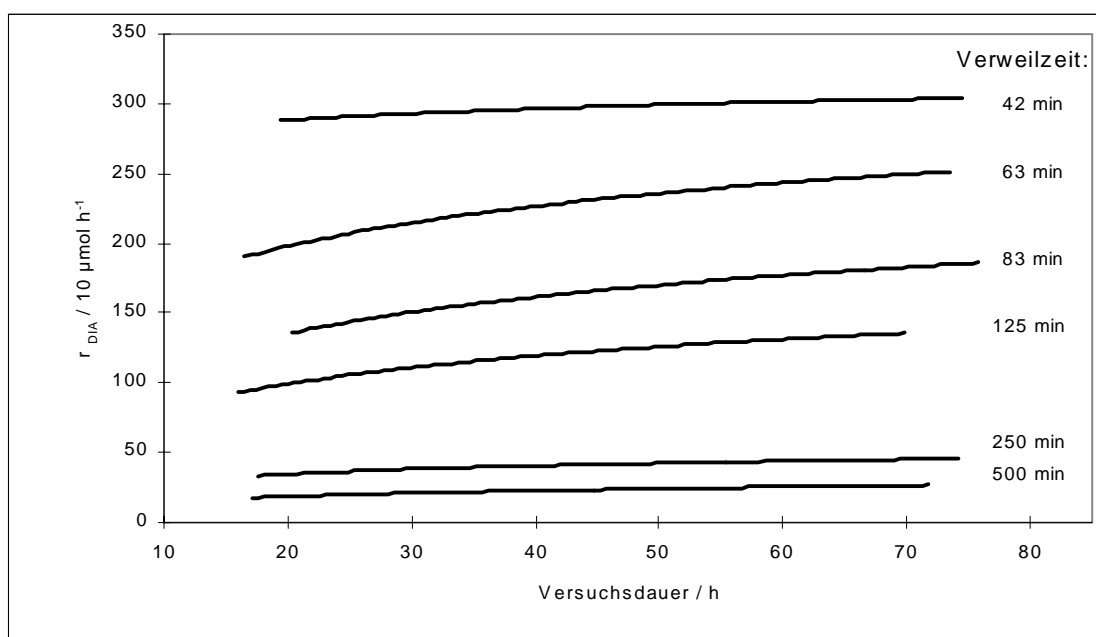


Abb. 5-24: Der zeitliche Verlauf der DIA-Bildungsgeschwindigkeiten bei unterschiedlichen mittleren Verweilzeiten (75 °C, 150 bar, pH 11, 10,0 g Pd-Aktivkohle, IMU/DA = 3,4, 1400 min<sup>-1</sup>).

Der Palladium-Katalysator zeigt ein dem Raney-Nickel ähnliches Verhalten: Mit größerer Verweilzeit nimmt die Selektivität von DIA und die Gesamtausbeute der Produkte zu, während die Reaktionsgeschwindigkeiten der Produkte und von n-Dodecylamin sehr stark abnehmen.

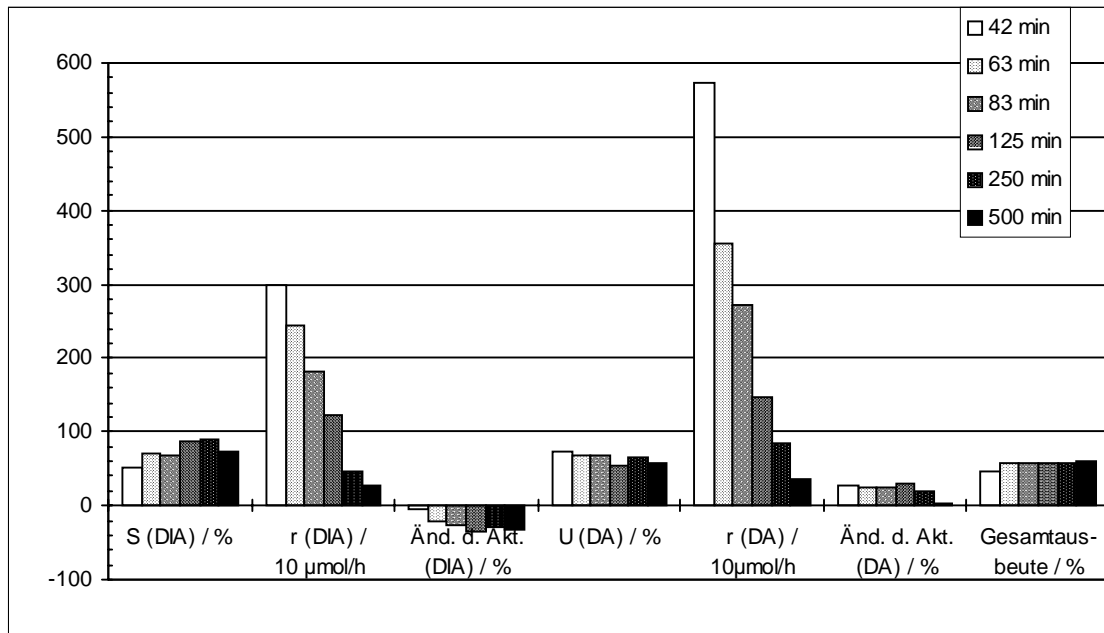


Abb. 5-25: Die Gegenüberstellung der Vergleichskriterien für unterschiedliche Verweilzeiten.

Dementsprechend stellt sich auch der Verlauf der Raum-Zeit-Ausbeute dar, der zu niedrigen Verweilzeiten hin ansteigt (Abbildung 5-26). Eine hohe Raum-Zeit-Ausbeute ist zwar wünschenswert, sie wird in diesem Fall allerdings durch sehr verdünnte Lösungen erkauft, die bei der Aufarbeitung einen größeren Aufwand erfordern.

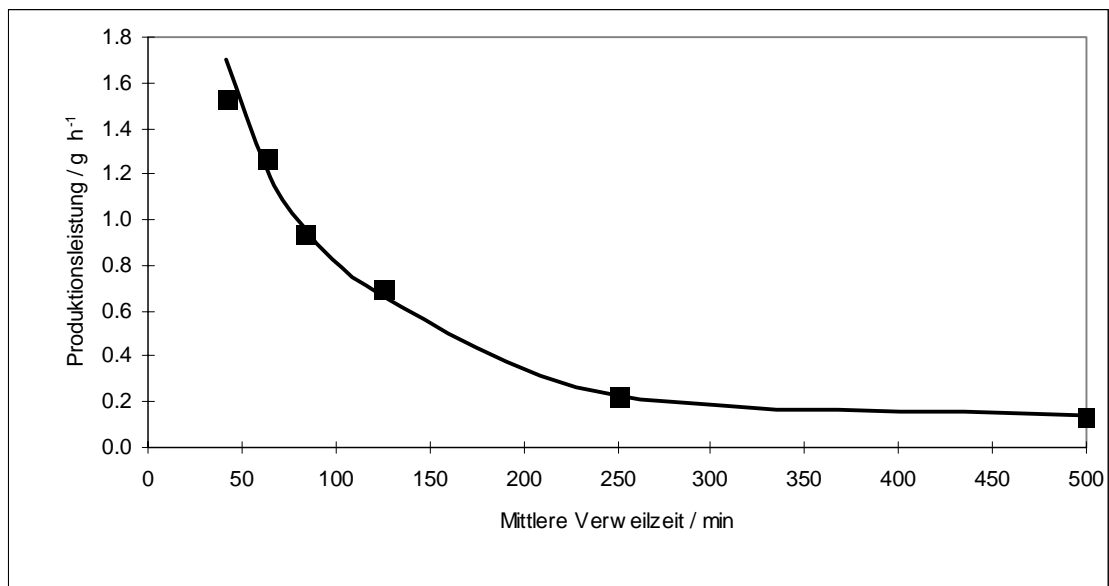


Abb. 5-26: Die Produktionsleistung steigt zu niedrigen Verweilzeiten hin an. Dabei werden die Lösungen allerdings immer stärker verdünnt und verursachen einen höheren Aufarbeitungsaufwand.

#### 5.4.5 Variation des molaren Eduktverhältnisses bei dem Pd / Aktivkohle-Katalysator

Bei den bisherigen Untersuchungen von Schüttenhelm [48] wurde mit einem 2,5-fachen molaren Überschuß an Isomaltulose gearbeitet, da mit dem verwendeten Raney-Nickel-Katalysator nur auf diesem Wege ein aminfreies Produktgemisch (Restgehalt ca. 3 mg<sub>DA</sub> / g<sub>Produkt</sub>, ca. 30 % produktbezogener Isomaltuloseumsatz) zu erhalten war und ein separater Schritt zur Aminabtrennung zu aufwendig erschien. Der Restgehalt an n-Dodecylamin ist für die Qualität des aufgearbeiteten Produktgemisches ein wesentlicher Parameter, denn es beeinflusst als Cotensid die grenzflächenchemischen Eigenschaften des Produktgemisches positiv, ist jedoch aus toxikologischen und dermatologischen Gründen nicht unbedenklich. Für eine Verwendung des Produktgemisches in körpernahen Anwendungsbereichen (z. B. als Emulgator oder waschaktive Substanz) dürfen lediglich minimale Reste (wenige mg<sub>DA</sub> / g<sub>Produkt</sub>) an n-Dodecylamin im Produkt verbleiben.

Besonders im Hinblick auf eine Übertragung dieses Verfahrens in den technischen Maßstab erschien es sinnvoll die im Überschuß eingesetzte Isomaltulose möglichst vollständig in das Produktgemisch zu überführen. Mit der bisherigen Fahrweise (mol. Verhältnis IMU / DA = 3,4) müßte die überschüssige Isomaltulose zu dem Zuckeraustauschstoff Isomalt „durchhydriert“ werden, damit sie als stabile Verbindung vorliegt und nicht durch Abbau zu einer Verfärbung des Produktgemisches und damit zu einer schlechten Produktqualität führt. Um dieses Ziels zu erreichen war es erforderlich ein Aufarbeitungskonzept zu entwickeln, daß es ermöglicht geringe Restamingehalte aus dem Produktgemisch abzutrennen [170]. Mit Hilfe der Wasserdampfdestillation konnte dieses Ziel erreicht und somit für die technische Handhabbarkeit der Restaminentfernung gesorgt werden.

Das molare Eduktverhältnis wurde durch Variation der n-Dodecylaminkonzentration bei konstanter Isomaltulosekonzentration eingestellt. Bei dieser Vorgehensweise ändert sich auch der pH-Wert der Lösung zu größeren Werten mit zunehmender Aminkonzentration (Tabelle 5-3). Eine Pufferung des pH-Wertes wurde nicht durchgeführt, da

Untersuchungen mit geringsten Säuremengen gezeigt haben, daß die Reaktionsgeschwindigkeit hierdurch drastisch abnimmt.

Tab. 5-3: Das molare Verhältnis wird bei konstanter Isomaltulosekonzentration durch unterschiedliche DA-Konzentrationen eingestellt. Dabei ändert sich auch der pH-Wert der Lösung.

$c_{\text{IMU}} / \text{mol L}^{-1}$	0,186			
$c_{\text{DA}} / \text{mol L}^{-1}$	0,055	0,110	0,165	0,220
Molares Verhältnis IMU/DA	3,38	1,69	1,13	0,85
pH-Wert	10,7	10,9	11,0	11,1

In den Abbildungen 5-27 und 5-28 sind der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten und die Vergleichsparameter bei unterschiedlichen n-Dodecylaminkonzentrationen dargestellt.

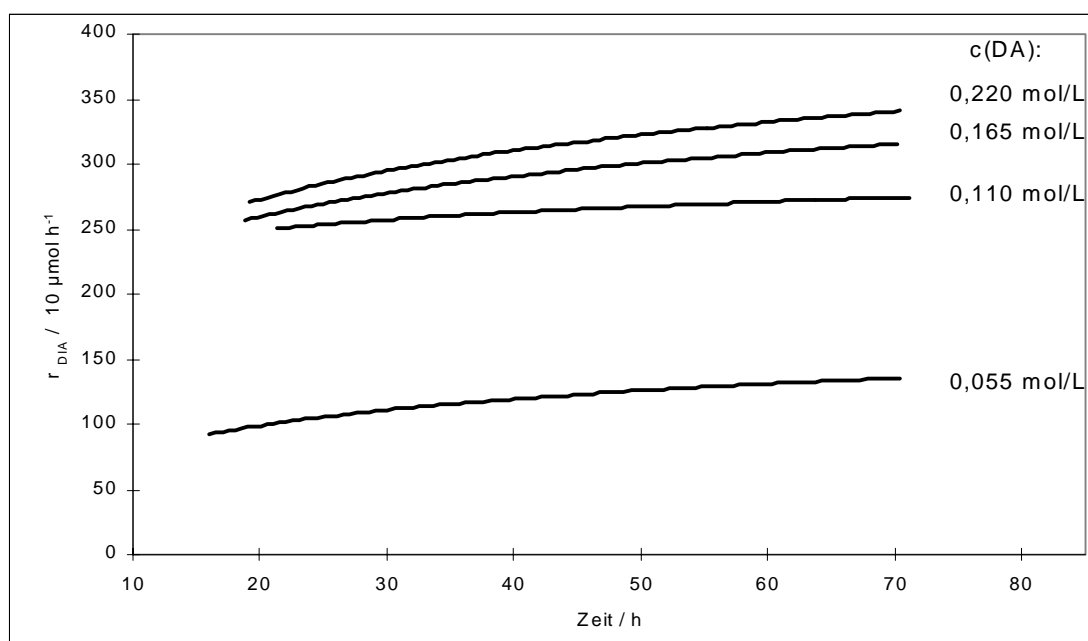


Abb. 5-27: Der Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf bei Variation der DA-Konzentration zeigt wie erwartet zunehmende DIA-Bildungsgeschwindigkeiten mit größerer DA-Konzentration (kleinerem molaren Verhältnis IMU/DA) (75 °C, 150 bar, 10,0 g Pd-Aktivkohle, VWZ: 125 min, 1400 min<sup>-1</sup>).

Die Gegenüberstellung der Vergleichsparameter zeigt deutlich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit und damit auch die Raum-Zeit-Ausbeute mit zunehmender DA-Konzentration sehr stark ansteigen, wobei sowohl DA-Umsatz als auch Selektivität nahezu unverändert bleiben.

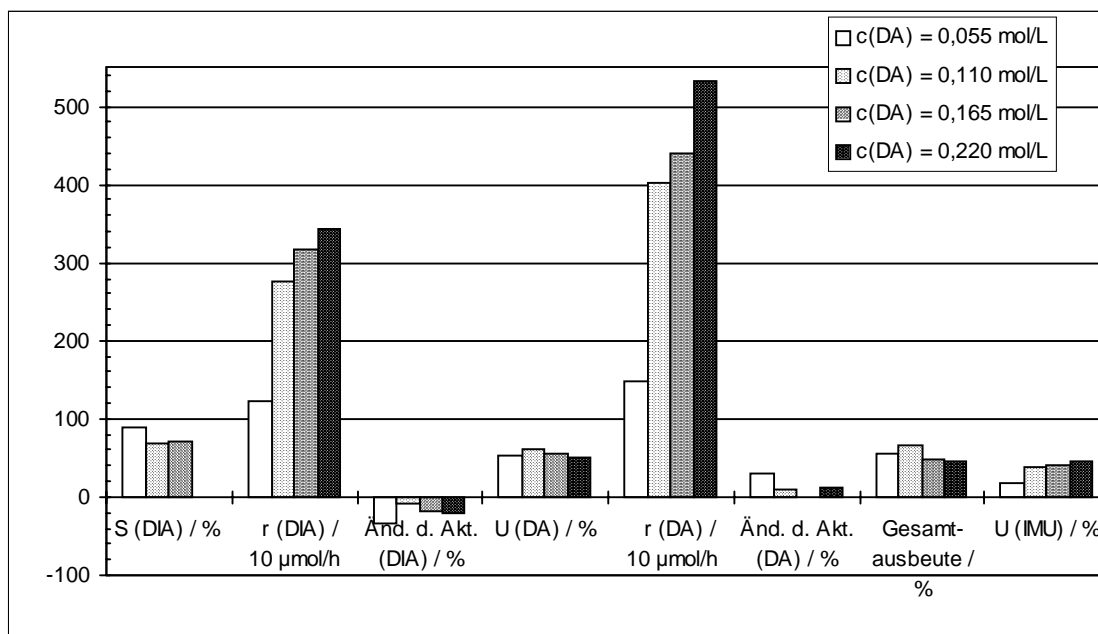


Abb. 5-28: Die Gegenüberstellung der Vergleichsparameter für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit unterschiedlichen n-Dodecylaminkonzentrationen. Eine Angabe der DIA-Selektivität ist für molare Verhältnisse  $< 1$  nicht möglich, da der Umsatz der im stöchiometrischen Unterschuß eingesetzten Komponente (IMU) nicht bestimmt werden konnte.

Eine analoge Untersuchung am Raney-Nickel-Katalysator führte prinzipiell zu einem ähnlichen Ergebnis, mit dem Unterschied, daß die Reaktionsgeschwindigkeitszunahme nicht so stark ausgeprägt und der DA-Umsatz deutlich rückläufig war. Mit dem jetzt untersuchten Palladium-Katalysator kann auch bei einem niedrigeren molaren Verhältnis (IMU/DA) noch ein gleichbleibender DA-Umsatz und mehrfach höhere Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden. In Abbildung 5-28 ist als zusätzliches Vergleichskriterium der auf die Produkte bezogene Isomaltuloseumsatz dargestellt, der bei dieser Versuchsreihe von besonderem Interesse ist. Auch hier ist eine Verbesserung von ca. 17 auf über 40 % zu verzeichnen. Als Ergebnis dieser Untersuchung bleibt festzuhalten, daß durch die Verwendung des Palladium-Katalysators die Reaktion mit einem molaren Verhältnis nahe 1 wirtschaftlicher durchzuführen ist, da der Aufwand für die Restaminabtrennung unverändert bleibt, die Produktionsleistung jedoch gesteigert wird. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Feinabstimmung des molaren Verhältnisses auch Experimente in der Batchapparatur durchgeführt, wobei hier das molare Verhältnis zwischen 0,5 und 2,7 in feineren Abstufungen variiert wurde. Die Ergebnisse hierzu befinden sich in Kapitel 5.12.3.

### **5.5 Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse – Vergleich der Katalysatorperformance von Raney-Nickel und Palladium / Aktivkohle-Katalysatoren**

Durch Vorversuche konnte gezeigt werden, daß die konstruierte und aufgebaute kontinuierliche Hydrieranlage gradientenfrei arbeitet und keine Blindreaktionen ablaufen. Mit Hilfe von Verweilzeitmessungen konnte desweiteren das ideale Rührkesselverhalten überprüft und bestätigt werden.

Die Reproduzierbarkeit der Reaktionsgeschwindigkeits-Zeit-Verläufe und der Vergleichskriterien konnte durch eine Reihe von identischen Standardansätzen untersucht werden, wodurch auch gleichzeitig das Probenahmeverfahren verifiziert wurde. Bei diesen ersten Reaktionsansätzen stellte sich heraus, daß mit dem Raney-Nickel-Katalysator unter keinen Bedingungen mit einem stationären Aktivitätsverhalten zu rechnen war. Aus diesem Grund wurden die folgenden Experimente über einen Zeitraum von mindestens 70 Stunden durchgeführt und sowohl der zeitliche Verlauf der Vergleichsparameter als auch deren Werte nach 70 Stunden gegenübergestellt. Als zusätzliches Bewertungskriterium wurde die Änderung der Aktivität zwischen Stunde 25 und Stunde 70 der Reaktion eingeführt.

Eine Katalysatormengenoptimierung hat gezeigt, daß für den Raney-Nickel-Katalysator mindestens 20 g, für den Palladium / Aktivkohle-Katalysator 10 g notwendig sind, um nicht reaktionslimitierend zu sein.

Schon die Ergebnisse von Schüttenhelm [48] legen nahe, daß für die Bildung des Osylamins eine sehr kurze Reaktionszeit ausreichend ist. Durch vergleichende Versuche in der kontinuierlichen Hydrierapparatur, die mit und ohne einen separaten, temperierbaren Osylaminreaktor durchgeführt wurden, konnte bestätigt werden, daß keine Notwendigkeit für einen entsprechenden, vorgelagerten Reaktor besteht. Besonders im Hinblick auf eine Pilot oder technische Anlage kann diese zusätzliche Unit entfallen.

Der zunächst untersuchte Raney-Nickel-Katalysator zeigte unter allen untersuchten Reaktionsbedingungen ein mehr oder weniger starkes Desaktivierungsverhalten. Der

Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf wird von der Hydriertemperatur am stärksten beeinflusst. So nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bis ca. 83 °C zu, während eine weitere Erhöhung zu einem sprunghaften Aktivitätsverlust und einem drastischen Aktivitätsabfall während der Reaktion führt. Ein Einfluß des Wasserstoffdruckes auf den Verlauf der reduktiven Aminierung ist hingegen nicht vorhanden.

Zwei Katalysatoren, die bei der Katalysatorprüfung in der Batch-Apparatur erfolgreich waren wurden anschließend in der kontinuierlichen Hydrierapparatur untersucht. Der Molybdän-dotierte Raney-Nickel-Katalysator zeigte eine um den Faktor 2 – 3 bessere Performance als der Raney-Nickel der Firma Acros. Dieser Katalysator zeigte erstmals eine zunehmende Aktivität während der Reaktionslaufzeit. Durch diese höhere Aktivität des Molybdän-dotierten Raney-Nickels konnte die reduktive Aminierung auch bei einer Temperatur von 90 °C durchgeführt werden, ohne einen signifikanten Aktivitätsverlust, wie er bei dem Standard-Raney-Nickel auftrat, zu verursachen.

Der aktivkohlegeträgerte Palladium-Katalysator konnte eine nochmals deutlich größere Aktivität vorweisen (ca. Faktor 7 bzgl. Raney-Nickel). Unter Standardreaktionsbedingungen konnte dieser Katalysator einen Aktivitätszuwachs von ca. 30 % innerhalb von 70 Stunden verzeichnen. Eine sinkende Aktivität war bei dem Palladium-Katalysator erst bei einer Temperatur von 105 °C festzustellen.

Eine Variation des molaren Eduktverhältnisses Isomaltulose / n-Dodecylamin konnte zeigen, daß mit dem Palladium-Katalysator auch bei molaren Verhältnissen von ca. 1 relativ hohe Umsätze, sowohl des Zuckers als auch des Amins bei deutlich größeren Raum-Zeit-Ausbeuten erzielt werden können.

Insgesamt zeigte der Palladium-Katalysator die beste Performance. Es gibt jedoch noch eine Reihe weiterer Indizien, die für diesen Katalysator sprechen:

- In der Literatur werden für reduktive Aminierungen mit primären und sekundären Aminen meistens Pd-Katalysatoren verwendet, da diese unter milderer Bedingungen eingesetzt werden können.

- Durch die höhere Aktivität des Palladium-Katalysators entstehen weniger Braunprodukte, da die Zwischenstufen, die zu deren Bildung führen, ebenfalls schneller „weghydriert“ werden.
- Das Verhältnis der aminierten Produkte DIA / (DGPA+DGA) wird vergrößert.
- Bei Verwendung des Raney-Nickel-Katalysators bildet sich eine farblose Substanz, die in Wasser und in 2-Propanol nicht löslich ist. Die Substanz verstopft Ventile und Filter. Ihre Struktur konnte weder mit NMR- noch mit IR-Spektroskopie identifiziert werden, sie besitzt einen Schmelzpunkt zwischen 40 und 50 °C und ist der HPLC-Apparatur mit RP-C18-Säule nicht detektierbar. Möglicherweise ist diese Substanz eine Komplexverbindung von n-Dodecylamin und Nickel, denn sie entsteht auch, wenn man n-Dodecylamin zu Raney-Nickel gibt und einige Zeit rührt. Bei den Experimenten mit Aktivkohlekatalysatoren entsteht diese Substanz nicht. Eine AAS-Analyse bzgl. Nickel und Aluminium zeigte lediglich Spuren von Nickel.
- Der Aktivkohle-Träger hat auch bei der Rückgewinnung des Edelmetalls einen entscheidenden Vorteil: er muß lediglich verbrannt werden, um ihn vom Edelmetall zu trennen. Die Rückgewinnung ist also denkbar einfach und günstiger als bei Raney-Nickel-Katalysatoren. Desweiteren läßt sich der höhere Palladium Preis meist durch die wesentlich geringeren Metall-Konzentrationen auffangen, wenn dies nicht bereits durch die höheren Raum-Zeit-Ausbeuten geschehen ist.

## 5.6 Adsorptionsuntersuchungen

Zwei Gründe waren primär motivierend für die Durchführung von Adsorptionsuntersuchungen an den verwendeten Katalysatoren:

1. In der Regel existiert eine Differenz zwischen n-Dodecylaminsatz und Produktausbeute, obwohl diese idealerweise Null betragen sollte. Eine Erklärung für diese Beobachtung wäre die Adsorption von n-Dodecylamin und / oder der aminierten Reaktionsprodukte auf der Katalysatoroberfläche. Infolgedessen würde der DA-Umsatz größer, die Produktausbeute kleiner bestimmt werden. Eine Abschätzung des Ausmaßes dieser Möglichkeit sollte durch Adsorptionsmessungen möglich sein.
2. Möglicherweise besitzen auch die aminierten Reaktionsprodukte gute Adsorptionseigenschaften auf der Katalysatoroberfläche und führen zu einer



Blockierung der aktiven Zentren, die mit steigender Produktkonzentration in der Reaktionslösung zunehmen sollte. Auf diese Weise würde am Katalysator eine Desaktivierung durch die Produkte der reduktiven Aminierung stattfinden, die ebenfalls durch Adsorptionsuntersuchungen abschätzbar sein sollte.

Die Adsorptionsuntersuchungen wurden mit n-Dodecylamin und einem repräsentativen Produktgemisch der reduktiven Aminierung an einem Raney-Nickel- und einem Palladium / Aktivkohle-Katalysator durchgeführt. Hierzu wurde eine definierte Menge Katalysator mit der Adsorptivlösung versetzt und unter Reaktionsbedingungen (Druck: 150 bar, Temperatur: 72 °C, Rührer: 480 min<sup>-1</sup>) im Autoklaven der Batch-Apparatur gerührt. Als Vorversuch mußte zunächst die Zeit bis zur Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt werden, indem ein Versuch über 24 Stunden durchgeführt wurde. Da die Adsorption am Katalysator relativ schnell verläuft, stellt sich nach 90 Minuten das Gleichgewicht ein. Zusätzlich wurde alle 15 Minuten eine Probe genommen und analysiert, um den zeitlichen Verlauf der Adsorption zu verfolgen.

Die aus den Untersuchungen erhaltenen Adsorptionsisothermen zeigen für den Raney-Nickel- und den Palladium-Katalysator die gleiche Tendenz. In Abbildung 5-29 sind die aus den Adsorptionsisothermen berechneten Beladungen der auf die Katalysatormasse bezogenen adsorbierten Substanzmenge gegen die Substanzkonzentration der Lösung vor Beginn der Adsorption dargestellt.

Wie aus der Abbildung 5-29 zu erkennen ist, erhöht sich die adsorbierte Substanzmenge mit zunehmender Anfangskonzentration. Um die relative, auf die Katalysatormasse bezogene, Katalysatorbeladung zu quantifizieren, wurden typische Edukt- bzw. Produktkonzentrationen als Vergleichskonzentrationen definiert:

$$c_{DA} = 30,0 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$c_{DIA} = 12,5 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$c_{DGPA} = 2,7 \text{ mmol L}^{-1}$$

$$c_{DGA} = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$$

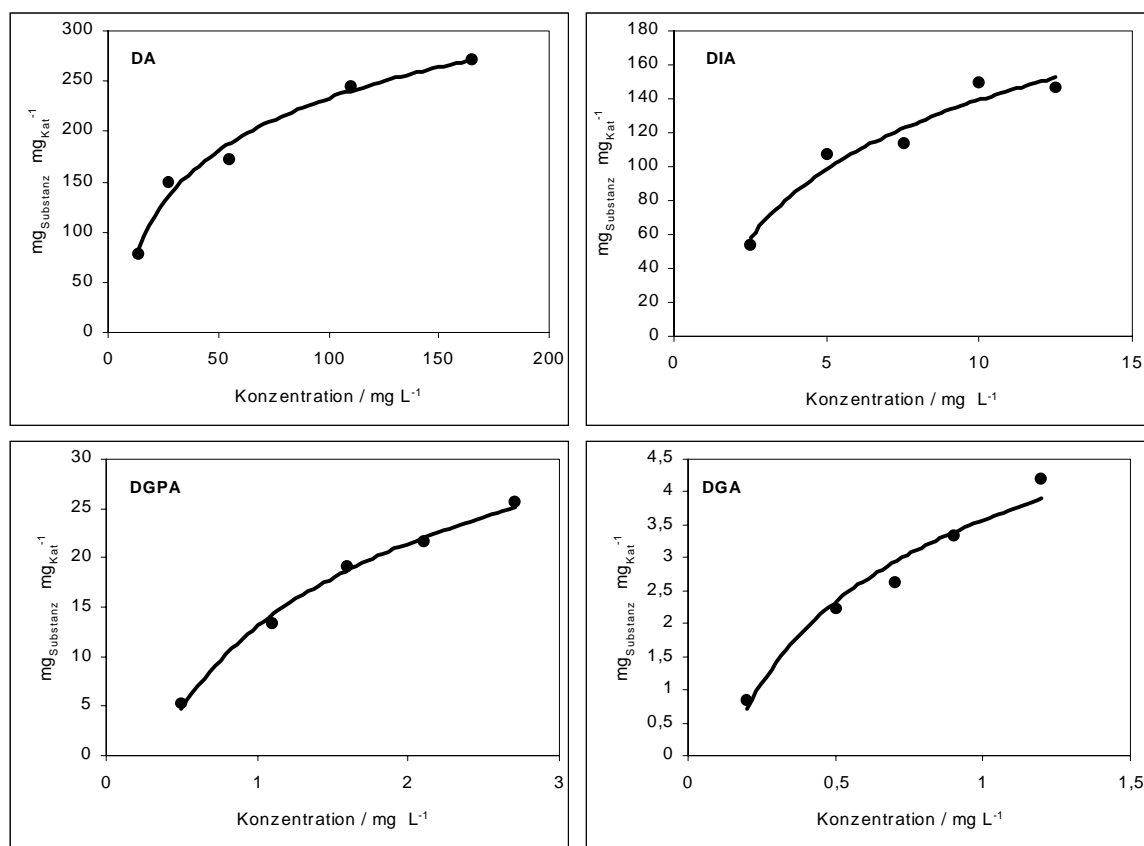


Abb. 5-29: Die Gegenüberstellung der relativen adsorbierten Menge n-Dodecylamin bzw. Produkt in Abhängigkeit der Anfangs-Substanzkonzentration vor der Adsorption am Palladium-Katalysator.

In Tabelle 5-4 sind die auf die Katalysatormassen bezogenen Mengen der Adsorbate für Raney-Nickel und den Palladium-Katalysator gegenübergestellt. Erwartungsgemäß werden an dem Pallium / Aktivkohle-Katalysator deutlich größere Mengen adsorbiert als an dem Raney-Nickel-Kontakt, allerdings geschieht dies vor allem aufgrund der wesentlich größeren spezifischen Oberfläche der Aktivkohle. Aus diesem Grund wurde auch eine Abschätzung des Bedeckungsgrades der Oberfläche durchgeführt.

Tab.5-4: Gegenüberstellung der auf die Katalysatormasse bezogenen Adsorbatmengen für die beiden Katalysatoren unter typischen Reaktionsbedingungen ( $c_{DA} = 30,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_{DIA} = 12,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_{DGPA} = 2,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_{DGA} = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Substanz	Beladung / $\text{mg g}_{\text{Kat}}^{-1}$	
	Pd / Aktivkohle	Raney-Nickel
DA	100	20
DIA	150	25
DGPA	25	2
DGA	5	0,5

Zur Berechnung der belegten Katalysatoroberfläche muß die spezifische Katalysatoroberfläche herangezogen werden. Da die Fa. Acros keine Angaben zur Oberfläche des Raney-Nickel-Katalysators machen konnte, wurde die Oberfläche des von der Fa. Merck gelieferten Raney-Nickel-Katalysators in der folgenden Rechnung verwendet. Die spezifische Oberfläche des Raney-Nickels beträgt  $60 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ , während die spezifische Oberfläche des Platin-Aktivkohle-Katalysators  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$  (Metalloberfläche  $11,6 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) beträgt. Zur Berechnung der Belegung der Katalysatoroberfläche können zwei Extremfälle betrachtet werden. Zum einen können alle Moleküle mit ihrer größten Fläche am Katalysator adsorbieren (Side-on), zum anderen aber auch ausschließlich mit ihrer kleinsten (Edge-on). Diese beiden Extremfälle sind in Abbildung 5-30 schematisch dargestellt.



Abb. 5-30: Zwei Extremfälle der Adsorption von stabförmigen Molekülen an einer Oberfläche: a) Teilchen adsorbieren mit ihrer größten Fläche an die Oberfläche, b) Teilchen adsorbieren mit ihrer kleinsten Fläche an die Oberfläche.

Zur Vereinfachung wurde angenommen, daß alle Adsorptionsplätze äquivalent sind und sich eine gleichmäßige Schicht auf der Katalysatoroberfläche ausbilden kann. Die Berechnung der belegten Oberfläche erfolgt durch die folgende Formel:

$$\Theta = \frac{F_{\text{Substanz}} \cdot N_A \cdot m_{\text{ads}}}{M_{\text{Substanz}} \cdot O_{\text{spez}}} \quad (5-4)$$

$F_{\text{Substanz}}$	Querschnittsfläche eines Moleküls / $\text{m}^2$
$N_A$	Avogadro-Konstante
$m_{\text{ads}}$	adsorbierte Menge / $\text{g}_{\text{Substanz}} \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$M_{\text{Substanz}}$	Molmasse der Substanz / $\text{g mol}^{-1}$
$O_{\text{spez}}$	spezifische Oberfläche des Katalysators / $\text{m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$
$\Theta$	Bedeckungsgrad

Bei Verwendung dieser Gleichung geht man von einer Belegung des Katalysators durch eine monomolekulare Schicht aus. Zur Berechnung der beiden beschriebenen

Extremfälle a) und b) werden die Querschnittsflächen in Längsrichtung und in Querrichtung des Moleküls benötigt. Die verwendeten Querschnittsflächen der untersuchten Substanzen wurden anhand ihrer geometrischen Daten berechnet und sind in Tabelle 5-5 aufgeführt.

Tab. 5-5: Querschnittsflächen der Substanzen DA, DIA, DGPA, DGA.

	$F_{\text{Substanz}} / \text{\AA}^2$ Extremfall a)	$F_{\text{Substanz}} / \text{\AA}^2$ Extremfall b)
DA	67,5	30,3
DIA	110,6	63,9
DGPA	93,8	50,6
DGA	98,4	30,3

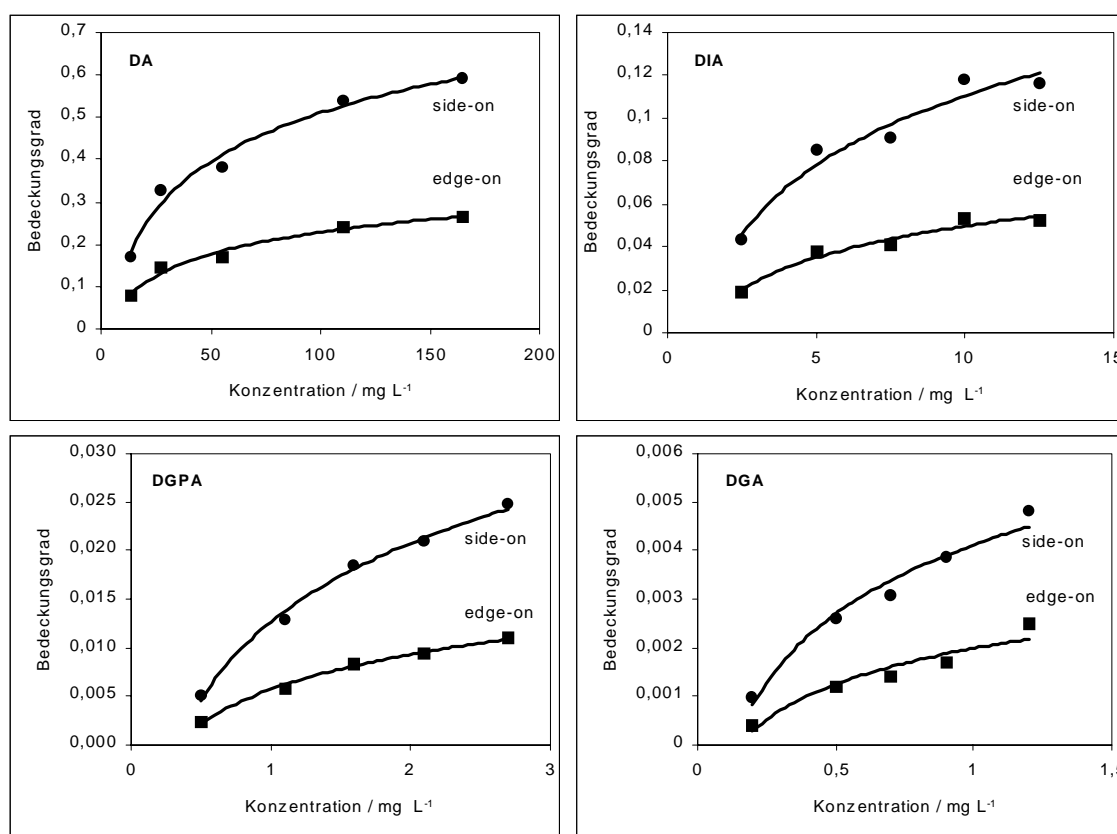


Abb. 5-31: Der Bedeckungsgrad der spezifischen Katalysatoroberfläche ist abhängig von der Orientierung der Adsorbatmoleküle. Die beiden Extremfälle (Side-on und Edge-on Adsorption) entsprechen der oberen und der unteren Kurve in den Diagrammen.

Das Ergebnis dieser Berechnungen läßt sich graphisch darstellen, indem der Bedeckungsgrad der spezifischen Oberfläche gegen die Anfangskonzentrationen der Lösungen aufgetragen wird. In Abbildung 5-31 ist diese Auftragung für den Palladium-Katalysator gezeigt. In Tabelle 5-6 sind die Bedeckungsgrade von n-Dodecylamin und der Produkte für den Palladium- und den Raney-Nickel-Katalysator gegenübergestellt.

Tab. 5-6: Gegenüberstellung des Bedeckungsgrades der beiden Katalysatoren unter typischen Reaktionsbedingungen ( $c_{\text{DA}} = 30,0 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_{\text{DIA}} = 12,5 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_{\text{DGPA}} = 2,7 \text{ mmol L}^{-1}$ ,  $c_{\text{DGA}} = 1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ).

Substanz	Bedeckungsgrad der Katalysatoroberfläche / %	
	Pd / Aktivkohle	Raney-Nickel
DA	15 – 33	40 – 80
DIA	5 – 11	20 – 40
DGPA	ca. 1	2 – 3
DGA	< 1	ca. 1

Aus Tabelle 5-6 ist zu erkennen, daß die prozentuale Bedeckung der Oberfläche beim Raney-Nickel-Katalysator wesentlich größer ist als beim Aktivkohle-Katalysator. Der Bedeckungsgrad durch die aminierten Produkte beträgt für den Palladium-Katalysator max. 13 %, für den Raney-Katalysator max. 44 %. Dieser Unterschied entsteht vermutlich hauptsächlich durch die kleinere Oberfläche des Raney-Nickels. Ein Aktivkohle-Katalysator bietet hingegen wesentlich mehr freie Adsorptionsplätze an. Von einer Produktinhibierung durch Adsorption auf der Katalysatoroberfläche ist zumindest bei dem Palladium-Katalysator nicht auszugehen. Bei dem Raney-Nickel hingegen könnte dieses Ergebnis eine Bestätigung für die schnellere Desaktivierung während der reduktiven Aminierung sein. Besonders bei hohen Reaktionstemperaturen, bei denen die Produktkonzentration höher ist, könnte sehr schnell ein Großteil der aktiven Oberfläche des Raney-Nickels durch aminierte Produkte blockiert sein.

Auch in Bezug auf die Ursache der Differenz zwischen DA-Umsatz und Produktausbeute konnten die durchgeführten Adsorptionsuntersuchungen bestätigen, daß signifikante Mengen n-Dodecylamin am Katalysator adsorbieren. Je nach Ausgangskonzentration sind dies zwischen 20 und 40 % der eingewogenen Menge am

Palladium / Aktivkohle-Katalysator. Es bleibt hierbei allerdings die Frage offen, inwieweit dieses adsorbierte n-Dodecylamin am Katalysator verbleibt oder abreagiert.

Eine Abschätzung des Adsorptionsbeitrages bei der Bilanzierung ist allerdings in solch einem komplexen Multikomponentensystem nicht einfach, denn unter Reaktionsbedingungen findet eine Konkurrenzadsorption aller im Reaktionsgemisch vorhandenen Substanzen statt. Aus diesem Grund sind die Ergebnisse der Adsorptionsuntersuchungen nur unter Vorbehalt auf die Reaktionsbedingungen übertragbar.

## 5.7 Langzeitstabilität des Palladium / Aktivkohle-Katalysators

Durch den Einsatz eines Katalysators im Labor oder im Produktionsprozeß kann sich seine Aktivität und / oder Selektivität verändern. Nach einer kurzen Anfangsphase, bei der die Katalysatorperformance noch steigt, nimmt sie im Laufe der Zeit mehr oder weniger stark ab. In der Betriebspraxis gibt es keinen beliebig stabilen Katalysator. Der Anteil der finanziellen Aufwendungen in der industriellen Katalyse für das Problem der Katalysatordeaktivierung beträgt oftmals über 90 %. Die Ursachen für diese Katalysatordeaktivierung können verschiedenartig sein und wurden in Kapitel 3.3.5 ausführlich vorgestellt.

Besonders im Hinblick auf eine technische Realisierung ist die Beurteilung der Langzeitstabilität eines Katalysators von größter wirtschaftlicher Bedeutung. Für den Verfahrensentwickler ist es wichtig die Lebensdauer des Katalysators zu kennen, da diese die On-Stream-Zeit der Anlage (theoretisch:  $24 \text{ h d}^{-1} * 365 \text{ d a}^{-1} = 8760 \text{ h a}^{-1}$ ) und damit direkt die Investitionskosten beeinflusst. Falls ein Katalysator so schnell an Aktivität verliert, daß er jedes Jahr ausgewechselt werden muß, so bedeutet das eine Reduzierung der On-Stream-Zeit.

Als sicherste Methode zur Lebensdauerbestimmung von Katalysatoren gilt der Dauertest in einem integriert betriebenen Reaktor. Um die Testzeit zu verkürzen, versucht man durch sog. Streßtests, bei denen der Katalysator unter extremeren Bedingungen (Temperatur, Belastung) betrieben wird, eine schnellere Aussage über die Lebensdauer zu erhalten [160].

Zur Bestimmung der Katalysatorlebensdauer des Palladium / Aktivkohlekatalysators bei der reduktiven Aminierung wurde dementsprechend verfahren. Der Katalysator wurde in einem Langzeitversuch, der ca. drei Wochen dauerte, bei Standardbedingungen jedoch mit verschärfter Temperatur (90 °C) und DA-Konzentration (molares Verhältnis IMU / DA =1), eingesetzt. Bei dieser Temperatur zeigt der Katalysator innerhalb der ersten 70 Stunden Reaktionszeit noch eine Zunahme der Aktivität. Somit konnte mit dieser Langzeituntersuchung gleichzeitig beobachtet werden, wie lange diese Formierungsphase des Katalysators andauert. In Abbildung 5-32 ist der Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf der drei aminierten Produkte DIA, DGPA und DGA im zeitlichen Verlauf dargestellt, in Abbildung 5-33 der Selektivitätsverlauf. Die Abbildung 5-34 zeigt den Umsatzverlauf für n-Dodecylamin und den zeitlichen Verlauf der Gesamtproduktausbeute.

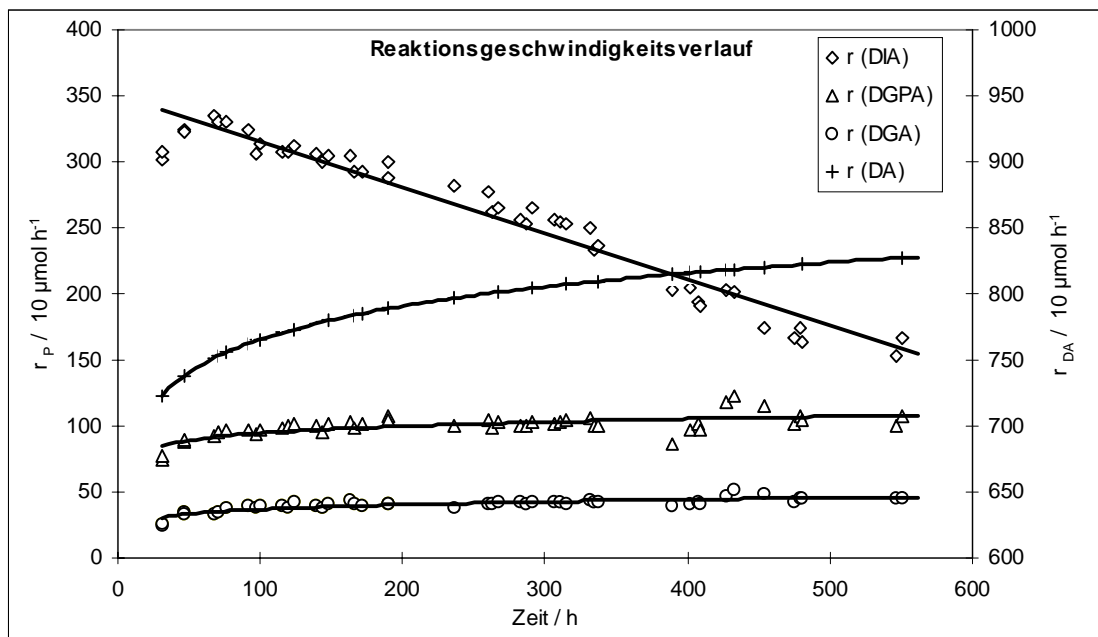


Abb. 5-32: Der Reaktionsgeschwindigkeitsverlauf der drei aminierten Hauptprodukte bei der Langzeituntersuchung des Palladium-Katalysators unter verschärften Bedingungen. Temperatur: 90 °C, Druck: 150 bar, c (IMU) : c (DA) = 1, VWZ: 125 min, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, 10,0 g Palladium / Aktivkohle.

Abbildung 5-32 zeigt nochmals, daß zu Beginn der reduktiven Aminierung ein Einfahrvorgang des Katalysators mit steigender Aktivität stattfindet, bei dem die Bildungsgeschwindigkeiten aller drei Produkte steigen. Nach dieser ca. 80-stündigen Phase setzt der Aktivitätsverlust des Katalysators ein, wobei innerhalb der 500 Stunden, d. h. ca. 3 Wochen, die DIA-Bildungsgeschwindigkeit auf ca. 50 % gesunken ist,

während die Bildungsgeschwindigkeiten von DGPA und DGA nahezu konstant bleiben. In Anbetracht der in Kapitel 3 vorgestellten Reaktionswege, nach denen DGPA und DGA durch Retro-Aldol-Reaktion des Enamins bzw. des Endiols und folgende reduktive Aminierung entstehen, können folgende Möglichkeiten diskutiert werden.

1. Die reduktive Aminierung zu DGPA und DGA findet an anderen aktiven Zentren am Katalysator statt als die Bildung von DIA. Diese Zentren dürften durch Braunprodukte nicht deaktiviert werden. Gegen diese Möglichkeit spricht jedoch die Vermutung, daß die Braunprodukte die gesamte Katalysatoroberfläche belegen bzw. verkleben und nicht zwischen unterschiedlichen Bereichen differenzieren.
2. Die reduktive Aminierung zu DGPA und DGA verläuft homogen ohne den Katalysator, die zu DIA mit Katalysator. Diese sehr unwahrscheinliche Möglichkeit läßt sich ausschließen, da bei den Voruntersuchungen zum Thema Blindreaktionen kein Hinweis auf die Entstehung von DGPA und DGA gefunden wurde.
3. DGPA und DGA werden möglicherweise unter anderem aus DIA gebildet. In Untersuchungen konnte zwar gezeigt werden, daß das Hauptprodukt DIA stabil ist, allerdings könnte dies bei den Reaktionsbedingungen (90 °C) nicht mehr der Fall sein. Um diese Möglichkeit zu überprüfen, wäre ein Versuch, bei dem DIA von Beginn an vorgelegt wird denkbar oder eine Lagzeituntersuchung, die so lange durchgeführt wird, bis die DIA-Konzentration unter der von DGPA liegt. Wenn dann alle drei Konzentrationen (DIA + DGPA + DGA) sinken würden, wäre dies ein Indiz zur Betätigung dieser Theorie.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des n-Dodecylamins nimmt hingegen während der gesamten Versuchszeit zu, obwohl die Konzentrationen der aminierten Produkte abnehmen bzw. konstant bleiben. Hier setzt vermutlich im Reaktionsverlauf eine zunehmende Bildung von analytisch nicht erfaßbaren Nebenprodukten ein, die unter Verbrauch von n-Dodecylamin stattfindet.

Die Selektivität nimmt, entsprechend den Reaktionsgeschwindigkeitsverläufen, für DIA linear ab und bleibt für die Fragmente DGPA und DGA konstant (Abbildung 5-33). Auch die Gesamtausbeute der aminierten Produkte sinkt im Reaktionsverlauf, jedoch nicht so stark wie für das Hauptprodukt DIA alleine. Der n-Dodecylamin-Umsatz nimmt mit



fortschreitender Reaktionsdauer durch die vermehrte Bildung von Nebenprodukten zu und scheint sich einem maximalen Umsatz anzunähern.

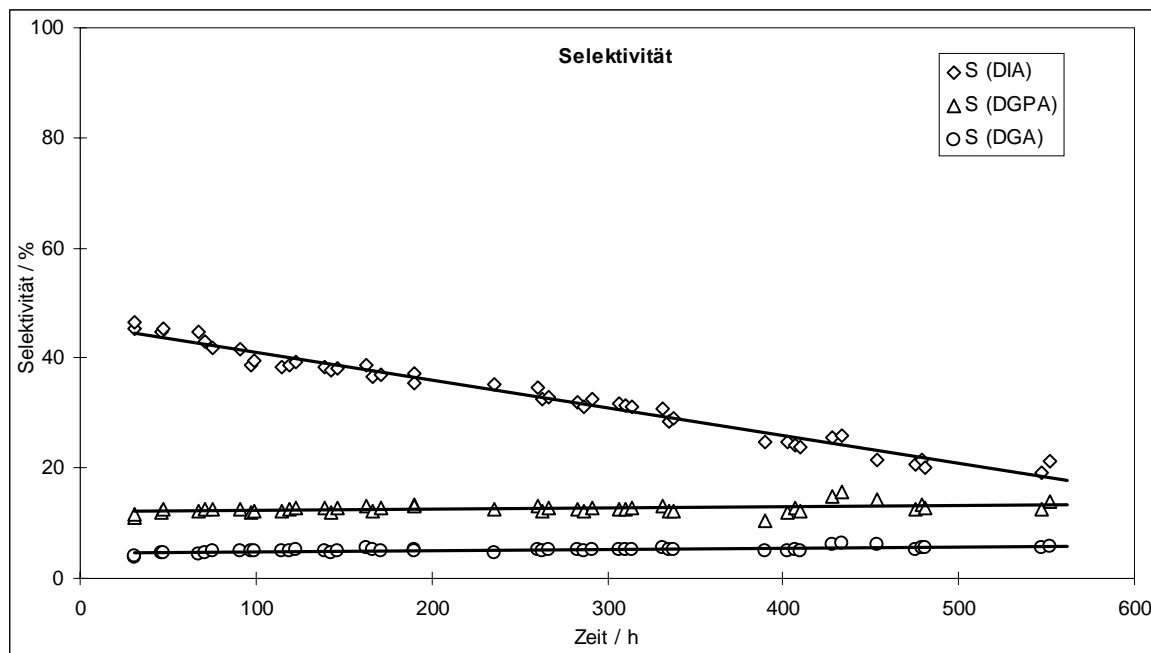


Abb.5-33: Der Selektivitätsverlauf der Hauptprodukte bei der Langzeituntersuchung. Temperatur: 90 °C, Druck: 150 bar, c (IMU) : c (DA) = 1, VWZ: 125 min, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, 10,0 g Palladium / Aktivkohle.

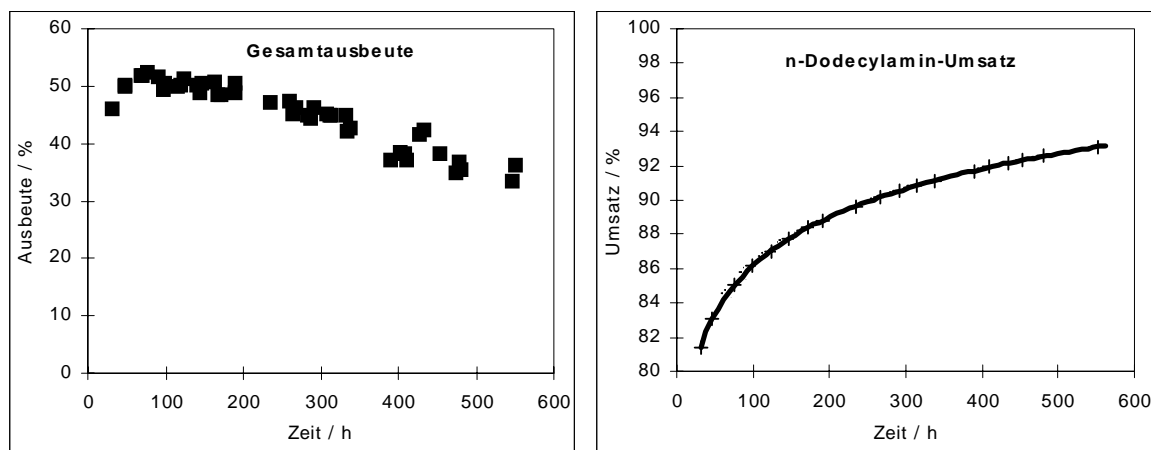


Abb.5-34: Der zeitliche Verlauf von Umsatz und Gesamtproduktausbeute bei der Langzeituntersuchung am Palladium-Katalysators. Temperatur: 90 °C, Druck: 150 bar, c (IMU) : c (DA) = 1, VWZ: 125 min, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, 10,0 g Palladium / Aktivkohle.

Diese Langzeituntersuchung hat zum einen gezeigt, daß die Formierungsphase des Katalysators mit steigender Aktivität nach einer Reaktionsdauer von ca. 80 Stunden beendet ist und zum anderen, daß der Katalysator einer relativ starken Desaktivierung unterliegt (ca. 50 % Aktivitätsverlust bzgl. DIA, ca. 34 % Gesamtausbeuteverlust innerhalb von 23 Tagen). Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß der durchgeführte

Langzeitversuch ein Streßtest unter verschärften Bedingungen war. Unter etwas milderen Bedingungen sollte auch der Aktivitätsverlust geringer ausfallen.

Sollte ein Aktivitätsverlust unter Reaktionsbedingungen nicht zu vermeiden sein, so ist ein Konzept zur Lösung dieser Desaktivierungsproblematik gefordert. Verantwortlich für die Katalysatordesaktivierung sind die durch Nebenreaktionen (alkalischer Zuckerabbau, Maillard-Reaktion) gebildeten Braunprodukte. Untersuchungen zu dieser Fragestellung konnten zeigen, daß bei einer Erniedrigung des pH-Wertes der Reaktionslösung durch Säurezugabe (Essigsäure bzw. Phosphorsäure) die Braunproduktbildung deutlich reduziert werden kann, die Produktausbeute und –bildungsgeschwindigkeit aber ebenfalls drastisch reduziert wird. Für eine Lösung der Desaktivierungsproblematik bieten sich demnach folgende Ansätze:

- Entwicklung eines Katalysators, der bei niedrigeren pH-Werten (7 – 9) über eine ausreichende Aktivität verfügt.
- Entwicklung eines noch aktiveren Katalysators.
- Entwicklung eines Katalysators, der durch Braunprodukte nicht desaktiviert wird, d. h. dieser Katalysator müßte eine Oberfläche besitzen, an der die eher unpolaren Braunprodukte nicht adsorbieren (evtl. durch Zusatz von Modifiern im Lösungsmittel, die die Polarität der Oberfläche verändern).
- Regenerierung des Katalysators durch Desorption der Braunprodukte.
- Zusatz eines selektiv wirkenden Adsorptionsmittels oder eines im Lösungsmittel unlöslichen Extraktionsmittels, daß die Braunprodukte vom Katalysator fern hält.
- Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit durch gezielte Beeinflussung des Isomerisierungsschrittes (Umlagerung von Isomaltulose zu Isomaltose).

Da sich von den zahlreichen Katalysatoren in der Katalysatorprüfung der Palladium-Aktivkohle / Katalysator bestens bewährt hatte und eine Katalysatorpräparation im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden konnte, wurde zunächst ein Regenerierungsverfahren entwickelt, welches Thema des nächsten Kapitels sein soll.

## 5.8 Regenerierung des deaktivierten Palladium-Katalysators

Bereits in der Arbeit von Schüttenhelm wurde eine batchweise Reihenuntersuchung des Raney-Nickel-Katalysators durchgeführt, bei der nach sieben Ansätzen der Katalysator durch einen Spülvorgang mit Lösungsmittel bei 80 °C über 24 Stunden und 150 bar Wasserstoff reaktiviert wurde. Nach dieser Reaktivierung zeigte der Katalysator wieder eine deutlich bessere Performance [48].

In einem ähnlichen Verfahren sollte jetzt auch der Palladium / Aktivkohle-Katalysator unter kontinuierlichen Bedingungen reaktiviert werden. Durch die Konstruktion der kontinuierlichen Hydrieranlage ist diese Untersuchung besonders einfach durchzuführen, da eine Katalysatorabtrennung entfällt und von der Eduktlösung auf Lösungsmittel „umgeschaltet“ werden kann. Zudem bietet dieser Versuchsaufbau den Vorteil, daß man die Desaktivierungs- / Reaktivierungsphasen wiederholen kann.

Um den Desaktivierungsvorgang zu beschleunigen, wurde diese Untersuchung bei einer Reaktionstemperatur von 110 °C und mit einem molaren Eduktverhältnis von 1 durchgeführt. Der Spülvorgang wurde begonnen, indem von der Eduktlösung auf das Lösungsmittelgemisch 2-Propanol / Wasser (1:1) umgeschaltet, und der Massenstrom während des Spülvorgangs auf 1,6 g min<sup>-1</sup> verdoppelt wurde. Bei diesen extremen Reaktionsbedingungen zeigte der Katalysator schon nach zwei Tagen einen Aktivitätsverlust von über 50 % bezüglich DIA, so daß auf Lösungsmittel umgeschaltet wurde. Zur quantitativen Erfassung des Spülvorgangs wurden in einstündigem Abstand Proben der Reaktionslösung entnommen und mittels HPLC und UV-Spektroskopie analysiert. Nach einer Spüldauer von vier Stunden, die ca. vier Verweilzeiten entspricht, wurde wieder auf Eduktlösung umgeschaltet. In Abbildung 5-35 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf der drei Produkte und des n-Dodecylamins zu sehen.

Es stellten sich nach dem Wiederaufstart mit Eduktlösung nicht die erwünschten Produktkonzentrationen ein, sondern noch niedrigere Konzentrationen als zu Beginn des Spülvorgangs. Allerdings wurde die erste Probe nach dem Umschalten auf Eduktlösung erst nach 14 Stunden genommen, so daß ein mögliches Maximum unberücksichtigt bleibt. Dieser Reaktivierungsversuch war nicht erfolgreich. Deshalb sollte ein weiterer

Versuch mit einem anderen Lösungsmittel durchgeführt werden. Außerdem war scheinbar die Dauer des Spülvorgangs zu kurz, obwohl das UV-VIS-Spektrometer nur geringste Konzentrationen der Braunprodukte erfaßte. Bei einer Ablagerung der Braunprodukte in den Katalysatorporen, würden diese nur sehr langsam „ausbluten“, da in den Poren keine Konvektion vorhanden ist.

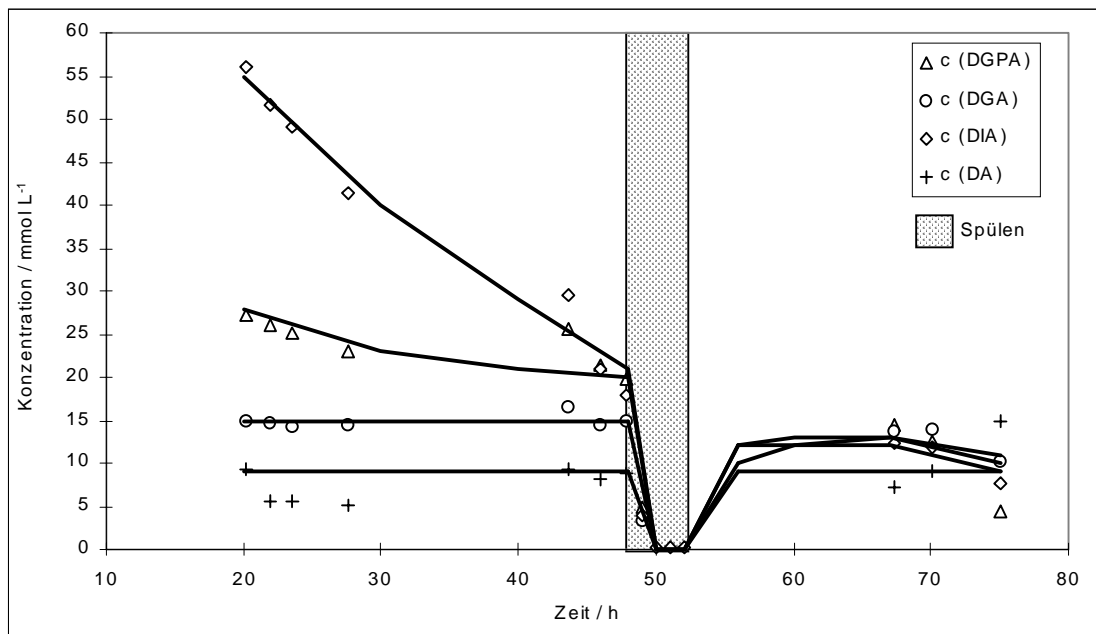


Abb. 5-35: Der zeitliche Konzentrationsverlauf während der Desaktivierung bzw. Reaktivierung des Palladium / Aktivkohle-Katalysators mit 2-Propanol / Wasser als Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 110 °C, Druck: 150 bar,  $c(\text{IMU}) : c(\text{DA}) = 1$ , Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, 10,0 g Palladium / Aktivkohle, VWZ(Reaktion): 125 min, VWZ(Spülen): 63 min, Spülzeit: 4h.

Durch einfache Vorversuche wurden die bei der Reaktion entstehenden Braunprodukte bezüglich ihrer Polarität untersucht, wobei sich herausstellte, daß diese einen großen Polaritätsbereich abdecken, der größte Teil allerdings stark unpolar ist. Als Lösungsmittel für einen weiteren Reaktivierungsversuch wurde ein Lösungsmittel verwendet, welches aus patentrechtlichen Gründen nicht näher beschrieben wird. In Abbildung 5-36 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf für die Desaktivierung / Reaktivierung mit diesem Lösungsmittel dargestellt.

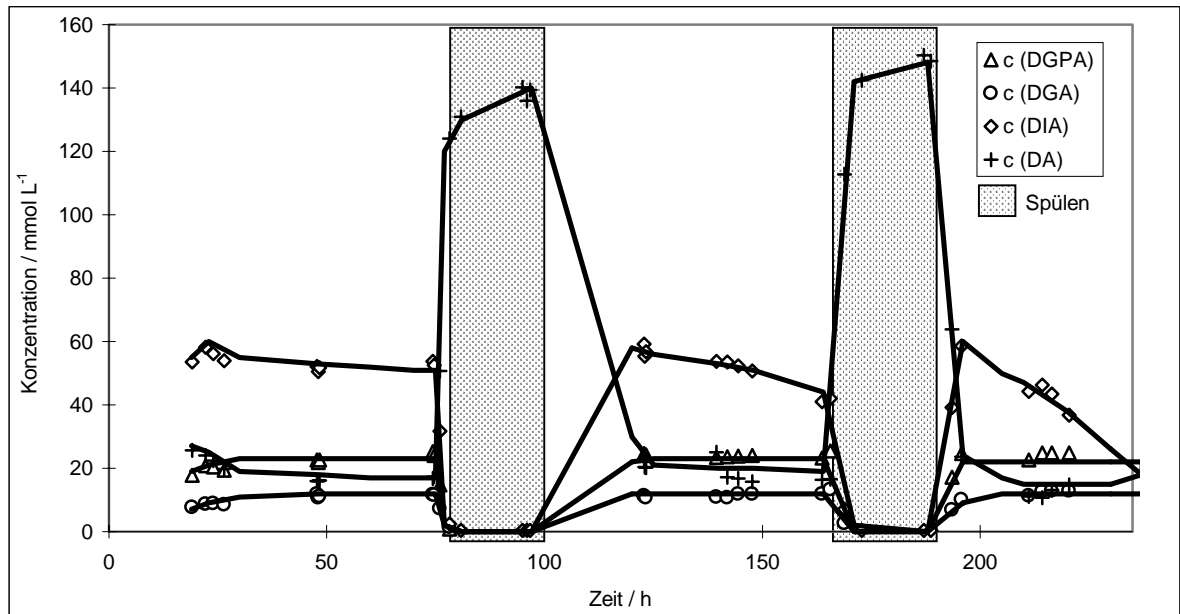


Abb. 5-36: Der zeitliche Konzentrationsverlauf während der Desaktivierung bzw. Reaktivierung des Palladium / Aktivkohle-Katalysators mit Lösungsmittel. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 100 °C, Druck: 150 bar,  $c(\text{IMU}) : c(\text{DA}) = 1$ , Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, 10,0 g Palladium / Aktivkohle, VWZ(Reaktion): 125 min, VWZ(Spülen): 63 min, Spülzeit: ca. 20 h.

Obwohl die Reaktion bei einer Temperatur von „nur“ 100 °C durchgeführt wurde und die Desaktivierung dementsprechend langsamer verläuft, erkennt man deutlich den Reaktivierungseffekt, der sich nach dem Spülvorgang (diesmal ca. 20 Stunden) einstellt. Die Katalysatoraktivität erreicht nahezu das Niveau wie bei Reaktionsbeginn. Dieser Desaktivierungs- / Reaktivierungs-Zyklus wurde dreimal hintereinander durchgeführt, wobei nach jeder Reaktivierungsphase die maximale Aktivität wieder erreicht wurde. Allerdings nimmt auch die Desaktivierungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Katalysatornutzungsdauer zu.

Eine Katalysatorreaktivierung scheint prinzipiell möglich zu sein, zumal eine Optimierung des Lösungsmittels noch nicht erfolgt ist. Desweiteren konnte bestätigt werden, daß der Spülvorgang keine desaktivierende Wirkung auf den Katalysator verursacht, da die maximale Aktivität nach dem Spülzyklus wieder erreicht wurde.

## 5.9 Bestimmung der BET-Oberfläche des desaktivierten Katalysators

Um zu quantifizieren, welcher Anteil der Katalysatoroberfläche durch die adsorbierten Braunprodukte blockiert ist, wurde eine BET-Oberflächenbestimmung eines frischen, eines mit Lösungsmittel behandelten und eines desaktivierten Katalysators aus den Reaktivierungsuntersuchungen durchgeführt. Der desaktivierte Katalysator, der nach dem Experiment einen Aktivitätsverlust von 50 % bzgl. DIA hatte, wurde von der Reaktionslösung filtriert und mit ca. 100 mL 2-Propanol / Wasser gewaschen, um die anhaftenden Edukte und Produkte zu entfernen. Wie in der ersten Reaktivierungsuntersuchung mit 2-Propanol / Wasser als Lösungsmittel gezeigt werden konnte, wird der Katalysator durch diese Behandlung nicht reaktiviert, die Braunprodukte verbleiben somit größtenteils auf der Katalysatoroberfläche. Anschließend wurde dieser und der frische Katalysator gefriergetrocknet und die BET-Oberfläche bestimmt. Um mögliche Adsorptionseffekte des Lösungsmittels zu kompensieren, wurde der mit Lösungsmittel vorbehandelte Katalysator im Lösungsmittel suspendiert und anschließend gefriergetrocknet. Der frische Katalysator wurde ohne Vorbehandlung direkt gemessen, um die Übereinstimmung mit den Herstellerangaben zu prüfen. Die BET-Messungen zeigten das folgende Ergebnis:

Frischer Katalysator (Pd / Aktivkohle):	$950 \pm 2 \text{ m}^2 / \text{g}$
Vorbehandelter Katalysator (Pd / Aktivkohle):	$820 \pm 2 \text{ m}^2 / \text{g}$
Desaktivierter Katalysator (Pd / Aktivkohle):	$60 \pm 2 \text{ m}^2 / \text{g}$

Die Untersuchung zeigt, daß die Größe der Oberfläche des frischen Katalysators gut mit der Herstellerangabe von ca.  $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$  übereinstimmt und die Oberfläche des vorbehandelten Katalysators, vermutlich aufgrund von Verunreinigungen im Lösungsmittel, 14 % geringer ist. Der desaktivierte Katalysator besitzt hingegen eine um 93 % geringere Oberfläche als der im Lösungsmittel vorbehandelte Katalysator. Die während der Reaktion durch Nebenreaktionen gebildeten Braunprodukte tragen somit zu einer wesentlichen Verringerung der spezifischen Oberfläche bei, die für die Katalysatordesaktivierung verantwortlich ist. Weiterhin wird durch dieses Ergebnis bestätigt, daß aufgrund der großen Oberflächenverkleinerung die Braunprodukte

gleichmäßig auf der gesamten Katalysatoroberfläche adsorbiert werden und nicht nur an bestimmten Stellen, was zu einer Selektivitätsverschiebung führen könnte (vgl. Kapitel 5.7).

Obwohl der desaktivierte Katalysator eine um ca. 90 % kleinere Oberfläche besitzt als der frische, nimmt die Aktivität bzgl. DIA nur um ca. 50 % ab, bzgl. der Fragmente DGPA und DGA bleibt sie in etwa konstant. Da die Katalysatoraktivität zu der spezifischen Oberfläche und damit zu der Anzahl der aktiven Zentren proportional sein sollte, wird scheinbar ein großer Teil dieser Oberfläche nicht für die Hydrierung genutzt. Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß Aktivkohle in der Regel eine sehr feine Porenstruktur besitzt. Die zu hydrierenden Moleküle sind hingegen relativ groß (Querschnittsfläche ca. 30 – 65 Å<sup>2</sup>, vgl. Kapitel 5.6) und können bei der Diffusion in die Katalysatorporen behindert werden oder sogar zu groß sein, um hineinzudiffundieren. Die feinsten Porenstrukturen können somit nicht für die reduktive Aminierung genutzt werden, sondern dienen lediglich als Adsorbens für die Braunprodukte. Durch diese physikalische Eigenschaft der Aktivkohle kann auch das Aktivitätsverhalten bei der Langzeituntersuchung erklärt werden, bei dem nur die DIA-Bildungsgeschwindigkeit abnimmt, die von DGPA und DGA hingegen nicht: Die C9- und C6-Fragmente DGPA und DGA sind etwas kleinere Moleküle als DIA und können somit weiter in die Katalysatorporen hineindiffundieren, wo sie noch aktive Katalysatoroberfläche vorfinden. Die Hydrieraktivität nimmt demzufolge nicht so schnell ab wie für DIA bzw. dessen Vorstufe. Es müßte aber auch hier ein (langsamer) Aktivitätsverlust für die Bildung von DGPA und DGA einsetzen.

Ein weiterer möglicher Grund könnte eine ungleichmäßige Verteilung der aktiven Zentren bzw. des Edelmetalls sein. Im vorliegenden Fall wird das Edelmetall durch Tränken oder Imprägnieren auf den Träger aufgebracht. Bei kurzer Einwirkdauer kann es aufgrund der feinen Porenstruktur von Aktivkohle dazu kommen, daß die Edelmetallsalz-Lösung nicht bis ins Innere der Katalysatorpartikel diffundiert und die aktiven Zentren in der äußeren Schale des Katalysatorpartikels konzentriert sind. Dies ist häufig sogar erwünscht, da sonst, ähnlich wie im vorliegenden Fall, bei großen Eduktmolekülen die im Inneren befindlichen aktiven Zentren nur schwer oder gar nicht genutzt werden können. In diesem Fall hat eine Ablagerung von Braunprodukten im

Inneren der Katalysatorpartikel ebenfalls praktisch keinen Einfluß auf die Aktivität bezüglich DIA, so daß ein erheblicher Teil der spezifischen Oberfläche blockiert sein kann, bevor es zu einem Rückgang der DIA-Bildungsgeschwindigkeit kommt.

## 5.10 Mathematische Modellierung der experimentellen kinetischen Daten

Für jede Reaktionsplanung, gleichgültig ob für kontinuierlichen oder diskontinuierlichen Betrieb, ist in der Massenbilanz ein Term für die chemische Reaktionsgeschwindigkeit zu berücksichtigen. Das Massenerhaltungsgesetz in Form der erweiterten Kontinuitätsgleichung beschreibt die zeitliche und örtliche Konzentrationsänderung der Komponente A im Reaktor:

$$\frac{\partial c_A(x, y, z, t)}{\partial t} = -\operatorname{div}\left(c_A \cdot \vec{u}\right) + \operatorname{div}(D_A \cdot \operatorname{grad} A) + v_A \cdot r_{V,A} \pm \beta_A \cdot a_s \cdot \Delta A \quad (5.5)$$

Für den idealen kontinuierlichen Rührkessel läßt sich unter Annahme der Gradientenfreiheit die Gleichung (5.X) vereinfachen:

$$\dot{n}_{A,0} - \dot{n}_A = \dot{V} \cdot (c_{A,0} - c_A) = V_R \cdot r_{V,A} \quad (5.6)$$

Die Kenntnis der expliziten Form der Reaktionsgeschwindigkeit ist daher eine Grundvoraussetzung für die mathematische Beschreibung eines Reaktors. Für die Verfahrensentwicklung sind kinetische Messungen, mit dem Ziel, den Reaktionsmechanismus aufzuklären nicht unbedingt notwendig. Viele Verfahren wurden zur technischen Reife entwickelt ohne daß der Reaktionsmechanismus bekannt war, vor allem weil die mikrokinetischen Vorgänge oftmals sehr komplex sind. Für eine Verfahrensentwicklung genügt in der Regel eine formalkinetische Beschreibung der experimentellen kinetischen Daten.

### 5.10.1 Vereinfachtes Reaktionsschema

Für ein so komplexes Reaktionssystem wie das in dieser Arbeit vorgestellte ist es nahezu unmöglich eine vollständige kinetische Modellierung durchzuführen. Zu viele Substanzen können analytisch nicht erfaßt werden oder sind nicht eindeutig zu identifizieren, zumal durch die Nebenreaktionen, insbesondere die Maillard-Reaktion, Substanzen entstehen,



deren Bildungswege nicht bekannt sind. Dennoch ist es möglich, ausgehend von dem Gesamtreaktionsschema in Abbildung 3-29 ein vereinfachtes Reaktionsschema abzuleiten, durch das die wichtigsten an der Reaktion beteiligten Substanzen erfaßt werden. Mit dem in Abbildung 5-37 gezeigten Schema werden neben den Edukten die drei aminierten Produkte DIA, DGPA und DGA mit ihren Zwischenstufen, sowie das wichtigste nichtaminierte Nebenprodukt (Isomalt) erfaßt.

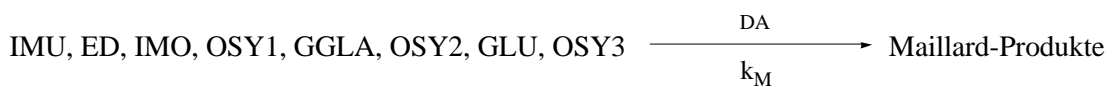
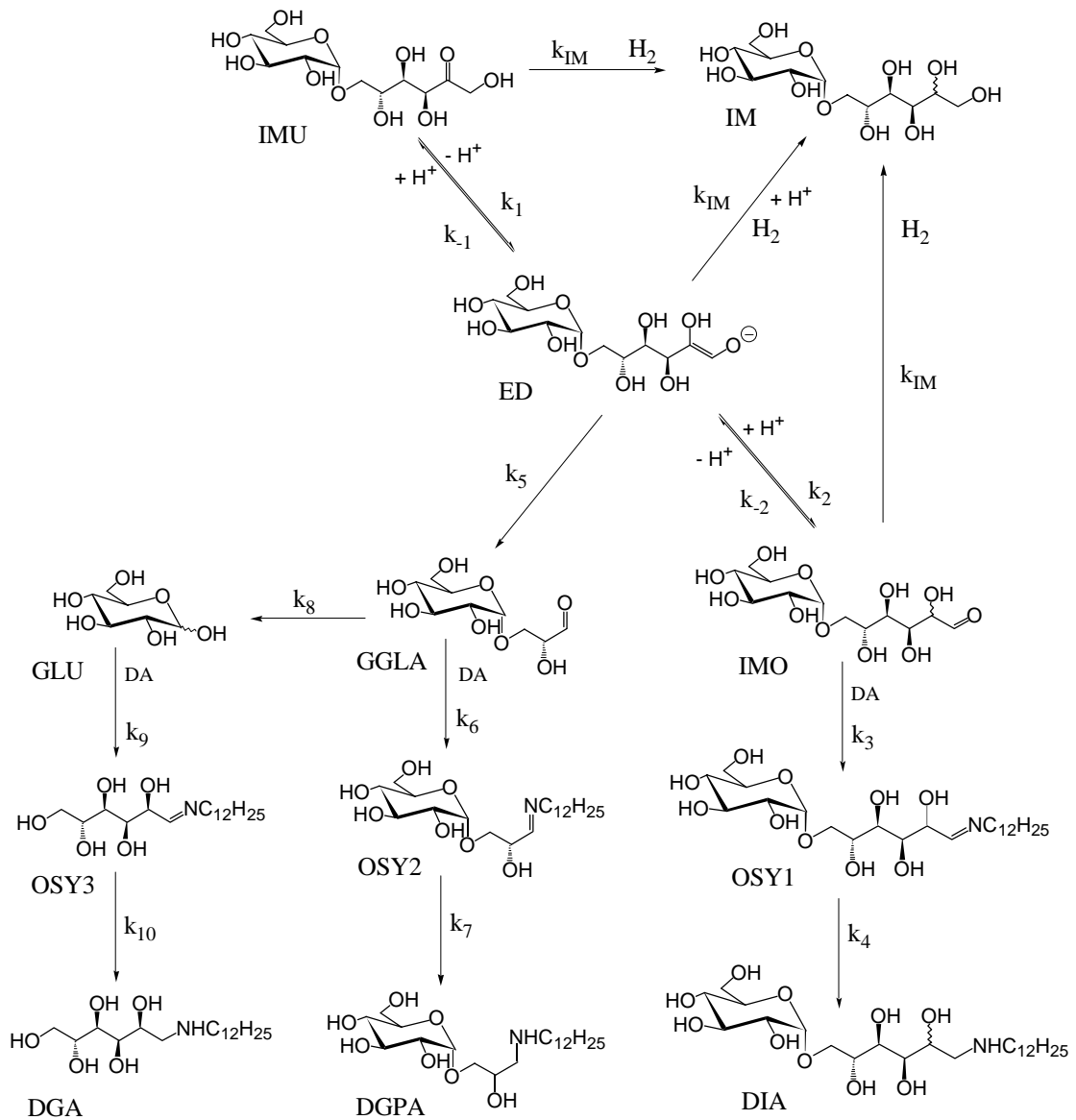


Abb. 5-37: Vereinfachtes Reaktionsschema der kinetischen Modellierung.

Zusätzlich werden auch die Maillard-Produkte zusammenfassend miteinbezogen. Während für die Bildung der aminierten Produkte der Reaktionsweg und die Zwischenstufen weitgehend bekannt sind, mußten für die Nebenprodukte Vereinfachungen gemacht werden. Die Entstehung des Isomalts kann ausgehend von den im Gleichgewicht vorliegenden Substanzen IMU, ED und IMO erfolgen. Dabei wurde angenommen, daß die Hydrierung dieser drei Substanzen mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt, so daß nur eine Geschwindigkeitskonstante benötigt wird.

Die Maillard-Reaktion kann ausgehend von fast allen im Reaktionsgemisch vorliegenden Produkten erfolgen, wobei die „durchhydrierten“ Produkte (DIA, DGPA, DGA, Isomalt) hiervon ausgeschlossen sind. Auch hier wurde vereinfachend eine Reaktionsgeschwindigkeitskonstante definiert, die stellvertretend für alle möglichen Maillard-Reaktionen steht.

Die reduktive Aminierung von Isomaltulose zu DIA-2, ohne vorherige Isomerisierung zu Isomaltose, verläuft vernachlässigbar langsam.

### 5.10.2 Mathematische Gleichungssysteme des Reaktionsschemas

Ausgehend von dem gezeigten Reaktionsschema lassen sich sowohl für den kontinuierlichen Rührkesselreaktor als auch für den absatzweise betriebenen Rührkessel Bilanzgleichungen aufstellen, denen einerseits der ideale kontinuierliche Rührkessel und andererseits der ideale diskontinuierliche Rührkessel zugrunde liegt.

*Kontinuierlicher Rührkessel:*

$$\frac{c_{IMU}^0 - c_{IMU}}{\tau} = k_1 c_{IMU} - k_{-1} c_{ED} + k_{IM} c_{IMU} + k_M c_{DA} c_{IMU} \quad (5-7)$$

$$\frac{c_{ED}^0 - c_{ED}}{\tau} = -k_1 c_{IMU} + k_{-1} c_{ED} + k_2 c_{ED} - k_{-2} c_{IMO} + k_{IM} c_{ED} + k_5 c_{ED} + k_M c_{DA} c_{ED} \quad (5-8)$$

$$\frac{c_{IMO}^0 - c_{IMO}}{\tau} = -k_2 c_{ED} + k_{-2} c_{IMO} + k_{IM} c_{IMO} + k_3 c_{IMO} c_{DA} + k_M c_{DA} c_{IMO} \quad (5-9)$$

$$\frac{c_{OSY1}^0 - c_{OSY1}}{\tau} = -k_3 c_{IMO} c_{DA} + k_4 c_{OSY1} + k_M c_{DA} c_{OSY1} \quad (5-10)$$

$$\frac{c_{DIA}^0 - c_{DIA}}{\tau} = -k_4 c_{OSY1} \quad (5-11)$$

$$\frac{c_{GGLA}^0 - c_{GGLA}}{\tau} = -k_5 c_{ED} + k_6 c_{GGLA} c_{DA} + k_8 c_{GGLA} + k_M c_{DA} c_{GGLA} \quad (5-12)$$

$$\frac{c_{OSY2}^0 - c_{OSY2}}{\tau} = -k_6 c_{GGLA} c_{DA} + k_7 c_{OSY2} + k_M c_{DA} c_{OSY2} \quad (5-13)$$

$$\frac{c_{DGPA}^0 - c_{DGPA}}{\tau} = -k_7 c_{OSY2} \quad (5-14)$$

$$\frac{c_{GLU}^0 - c_{GLU}}{\tau} = -k_8 c_{GGLA} + k_9 c_{GLU} c_{DA} + k_M c_{DA} c_{GLU} \quad (5-15)$$

$$\frac{c_{OSY3}^0 - c_{OSY3}}{\tau} = -k_9 c_{GLU} c_{DA} + k_{10} c_{OSY3} + k_M c_{DA} c_{OSY3} \quad (5-16)$$

$$\frac{c_{DGA}^0 - c_{DGA}}{\tau} = -k_{10} c_{OSY3} \quad (5-17)$$

$$\frac{c_{IM}^0 - c_{IM}}{\tau} = -k_{IM} (c_{IMO} + c_{ED} + c_{IMU}) \quad (5-18)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_{Maillard}^0 - c_{Maillard}}{\tau} = & -k_M c_{DA} (c_{IMU} + c_{ED} + c_{IMO} + c_{OSY1} + c_{GGLA} + \\ & + c_{OSY2} + c_{GLU} + c_{OSY3}) \end{aligned} \quad (5-19)$$

$$\begin{aligned} \frac{c_{DA}^0 - c_{DA}}{\tau} = & +k_3 c_{IMO} c_{DA} + k_6 c_{GGLA} c_{DA} + k_9 c_{GLU} c_{DA} + k_M c_{DA} (c_{IMU} + c_{ED} + \\ & + c_{IMO} + c_{OSY1} + c_{GGLA} + c_{OSY2} + c_{GLU} + c_{OSY3}) \end{aligned} \quad (5-20)$$

Für den *diskontinuierlichen Rührkessel* ergeben sich die folgenden Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial c_{IMU}}{\partial t} = -k_1 c_{IMU} + k_{-1} c_{ED} - k_{IM} c_{IMU} - k_M c_{DA} c_{IMU} \quad (5-21)$$

$$\frac{\partial c_{ED}}{\partial t} = k_1 c_{IMU} - k_{-1} c_{ED} - k_2 c_{ED} + k_{-2} c_{IMO} - k_{IM} c_{ED} - k_5 c_{ED} - k_M c_{DA} c_{ED} \quad (5-22)$$

$$\frac{\partial c_{IMO}}{\partial t} = k_2 c_{ED} - k_{-2} c_{IMO} - k_{IM} c_{IMO} - k_3 c_{IMO} c_{DA} - k_M c_{DA} c_{IMO} \quad (5-23)$$

$$\frac{\partial c_{OSY1}}{\partial t} = k_3 c_{IMO} c_{DA} - k_4 c_{OSY1} - k_M c_{DA} c_{OSY1} \quad (5-24)$$

$$\frac{\partial c_{DIA}}{\partial t} = k_4 c_{OSY1} \quad (5-25)$$

$$\frac{\partial c_{GGLA}}{\partial t} = k_5 c_{ED} - k_6 c_{GGLA} c_{DA} - k_8 c_{GGLA} - k_M c_{DA} c_{GGLA} \quad (5-26)$$

$$\frac{\partial c_{OSY2}}{\partial t} = k_6 c_{GGLA} c_{DA} - k_7 c_{OSY2} - k_M c_{DA} c_{OSY2} \quad (5-27)$$

$$\frac{\partial c_{DGPA}}{\partial t} = k_7 c_{OSY2} \quad (5-28)$$

$$\frac{\partial c_{GLU}}{\partial t} = k_8 c_{GGLA} - k_9 c_{GLU} c_{DA} - k_M c_{DA} c_{GLU} \quad (5-29)$$

$$\frac{\partial c_{OSY3}}{\partial t} = k_9 c_{GLU} c_{DA} - k_{10} c_{OSY3} - k_M c_{DA} c_{OSY3} \quad (5-30)$$

$$\frac{\partial c_{DGA}}{\partial t} = k_{10} c_{OSY3} \quad (5-31)$$

$$\frac{\partial c_{IM}}{\partial t} = k_{IM} (c_{IMO} + c_{ED} + c_{IMU}) \quad (5-32)$$

$$\frac{\partial c_{Maillard}}{\partial t} = k_M c_{DA} (c_{IMU} + c_{ED} + c_{IMO} + c_{OSY1} + c_{GGLA} + c_{OSY2} + c_{GLU} + c_{OSY3}) \quad (5-33)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_{DA}}{\partial t} = & -k_3 c_{IMO} c_{DA} - k_6 c_{GGLA} c_{DA} - k_9 c_{GLU} c_{DA} - k_M c_{DA} (c_{IMU} + c_{ED} + \\ & + c_{IMO} + c_{OSY1} + c_{GGLA} + c_{OSY2} + c_{GLU} + c_{OSY3}) \end{aligned} \quad (5-34)$$

Die beiden gekoppelten Gleichungssysteme konnten numerisch gelöst werden (s. Anhang, Kapitel 8.7), wobei einige Randbedingungen definiert bzw. Annahmen gemacht wurden:

1. Die Ausgangskonzentrationen von IMU und DA sowie die Endkonzentrationen von DIA, DGPA, DGA, DA, IM und die Verweilzeit sind bekannt.
2. Die Ausgangskonzentrationen der folgenden Substanzen sind null:  
ED, IMO, OSY1, DIA, GGLA, OSY2, DGPA, GLU, OSY3, DGA, IM, Maillard
3. Der Vergleich der reduktiven Aminierung von Isomaltulose (IMU) und Isomaltose (IMO) hat gezeigt, daß der vorgelagerte Isomerisierungsschritt von IMU über ED zu IMO zur Bildung des Hauptproduktes erforderlich und im Falle des Palladium / Aktivkohle-Katalysators geschwindigkeitsbestimmend ist [170].

4. Die Bildung der Osylamine (OSY1, OSY2, OSY3) erfolgt bei pH 11 und Standardreaktionsbedingungen sehr schnell und quantitativ. Eine Berücksichtigung der Rückreaktion ist daher nicht erforderlich. Sowohl durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen [48] als auch durch die Überprüfung der Notwendigkeit des Osylaminreaktors konnte diese Annahme bestätigt werden.
5. Die aminierten Endprodukte (DIA, DGPA, DGA) sind stabil. Eine Dehydrierung ist aufgrund des hohen Wasserstoffdruckes und der niedrigen Temperatur unwahrscheinlich, so daß auf eine Formulierung des Gleichgewichtes verzichtet werden kann. Andere Folgereaktionen (Maillard-Reaktion, Hydrolyse der glykosidischen Bindung, Bildung von Tetrameren) sind vernachlässigbar. Diese Annahme konnte durch die Umsatz-Selektivitäts-Beziehung bestätigt werden, denn die Produkt-Selektivität nimmt mit zunehmendem DA-Umsatz zu, was nur im Falle von stabilen Endprodukten zu beobachten ist.
6. Die Variation des Wasserstoffdruckes konnte zeigen, daß die effektive Reaktionsgeschwindigkeit 0. Ordnung bzgl. des Wasserstoffes ist.
7. Die Bildung des Isomalts erfolgt ausgehend von IMU, ED und IMO annähernd mit der gleichen Geschwindigkeit. Hierfür wird deshalb nur eine Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{IM}}$  definiert.
8. Die Bildung der Maillard-Reaktionsprodukte erfolgt ausgehend von allen im vereinfachten Reaktionsschema vorgestellten Substanzen mit Ausnahme der stabilen Endprodukte (DIA, DGPA, DGA und Isomalt). Da der Reaktionsweg der Maillard-Reaktion sehr komplex und weitgehend unbekannt ist, wird eine Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{Maillard}}$ , zusammenfassend für alle Maillard-Reaktionen, verwendet.
9. Die Geschwindigkeitskonstanten zur Bildung der Osylamine (OSY1, OSY2, OSY3) sind gleich groß ( $k_3 = k_6 = k_9$ ).

10. Die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierung zu den Endprodukten (DIA, DGPA, DGA) sind gleich groß ( $k_4 = k_7 = k_{10}$ ).

11. Es findet keine Desaktivierung statt.

### 5.10.3 Ergebnis der mathematischen Modellierung

Durch die numerische Lösung des Gleichungssystems 1 (Glg. 5-7 bis 5-20) des kontinuierlichen Rührkessels wurden die Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  bis  $k_{10}$  iterativ so bestimmt, daß die Übereinstimmung der experimentellen Daten eines Standardansatzes (Temperatur: 90 °C, Druck: 150 bar,  $c(\text{IMU}) : c(\text{DA}) = 1$ , VWZ: 125 min, Rührer: 1400 min<sup>-1</sup>, Katalysator: 10,0 g Palladium / Aktivkohle (K-239), Versuchszeit: 70 h) mit den nach dem mathematischen Modell berechneten Daten gegeben war und chemisch sinnvoll erschien. Anknüpfend an eine vereinfachte kinetische Modellierung in [170] wurden die Geschwindigkeitskonstanten der DIA-Bildung  $k_1$  bis  $k_4$  abgeschätzt, wobei hierbei allerdings noch nicht die Zwischenstufe ED miteinbezogen wurde. In Tabelle 5-7 sind die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten aufgelistet.

Tab. 5-7: Die Lösung des gekoppelten Gleichungssystems 1 (Glg. 5-7 bis 5-20) unter Anpassung an die experimentellen Daten führte zu den hier aufgeführten Geschwindigkeitskonstanten.  
Reaktionsbedingungen: Temperatur: 90 °C, Druck: 150 bar,  $c(\text{IMU}) : c(\text{DA}) = 1$ .

$k_1$	3,05 h <sup>-1</sup>	$k_5$	17,4 h <sup>-1</sup>
$k_{-1}$	5,0 h <sup>-1</sup>	$k_6$	8,0 L h <sup>-1</sup> mmol <sup>-1</sup>
$k_2$	42,0 h <sup>-1</sup>	$k_7$	4,0 h <sup>-1</sup>
$k_{-2}$	10,0 h <sup>-1</sup>	$k_8$	80,0 h <sup>-1</sup>
$k_3$	8,0 L h <sup>-1</sup> mmol <sup>-1</sup>	$k_9$	8,0 L h <sup>-1</sup> mmol <sup>-1</sup>
$k_4$	4,0 h <sup>-1</sup>	$k_{10}$	4,0 h <sup>-1</sup>
$k_{IM}$	0,321 h <sup>-1</sup>	$k_M$	0,017 L h <sup>-1</sup> mmol <sup>-1</sup>

In Abbildung 5-38 sind die experimentellen und die durch das mathematische Modell berechneten Daten gegenübergestellt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist sehr gut, es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen das angenommen wurde, daß keine

Desaktivierung stattfindet und sich die Anlage nach 70 h in einem stationären Zustand befindet. Weiterhin wurde keine der Geschwindigkeitskonstanten experimentell bestimmt.

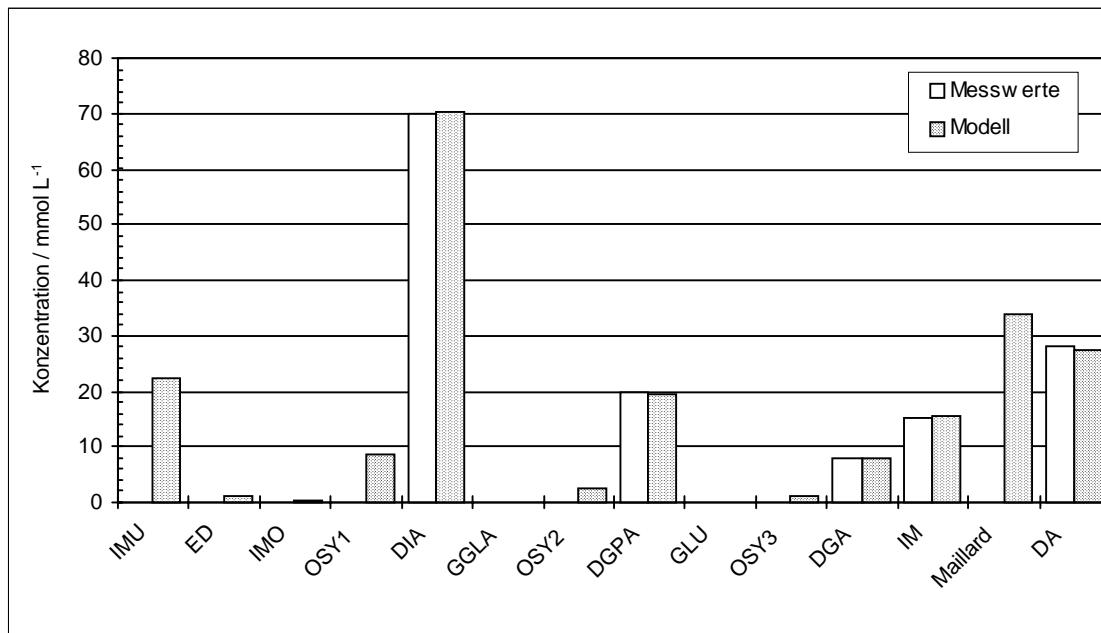


Abb. 5-38: Die Gegenüberstellung der Daten der kontinuierlichen Hydrieranlage für das mathematische Modell und das Experiment.

Auf Basis der in Tab. 5-7 gelisteten Geschwindigkeitskonstanten wurde das Gleichungssystem 2 (Glg. 5-21 bis 5-34) numerisch ausgewertet (Anhang, Kapitel 8.7). Als Ergebnis kann man die in Abbildung 5-39 dargestellte zeitliche Konzentrationsabhängigkeit aller während der Reaktion und von der mathematischen Modellierung erfaßten Substanzen erhalten. Die zweite Abbildung zeigt eine Vergrößerung, um den Konzentrationsverlauf der Zwischenprodukte besser zu erkennen.

Wie die Ergebnisse der Abbildungen 5-38 und 5-39 zeigen, läßt sich durch das vereinfachte Gleichungssystem (Abb. 5-37) der Reaktionsverlauf gut beschreiben. Die stationären Endkonzentrationen in der kontinuierlichen Anlage lassen sich hervorragend annähern (Abb. 5-38), wobei auch die Größen der Geschwindigkeitskonstanten in guten Relationen zueinander stehen. So ist der geschwindigkeitsbestimmende Isomerisierungsschritt ( $\text{IMU} \rightarrow \text{IMO}$ ) durch die kleinste Geschwindigkeitskonstante gekennzeichnet ( $k_1$ ), dicht gefolgt von dem Hydrierschritt ( $\text{OSY1} \rightarrow \text{DIA}$ ,  $\text{OSY2} \rightarrow \text{DGPA}$ ,  $\text{OSY3} \rightarrow \text{DGA}$ ) mit  $k_4$ . Hier spiegelt sich die Problematik wieder, daß je

nach Reaktionsbedingungen und Katalysator entweder die Isomerisierung oder die Hydrierung reaktionslimitierend ist.

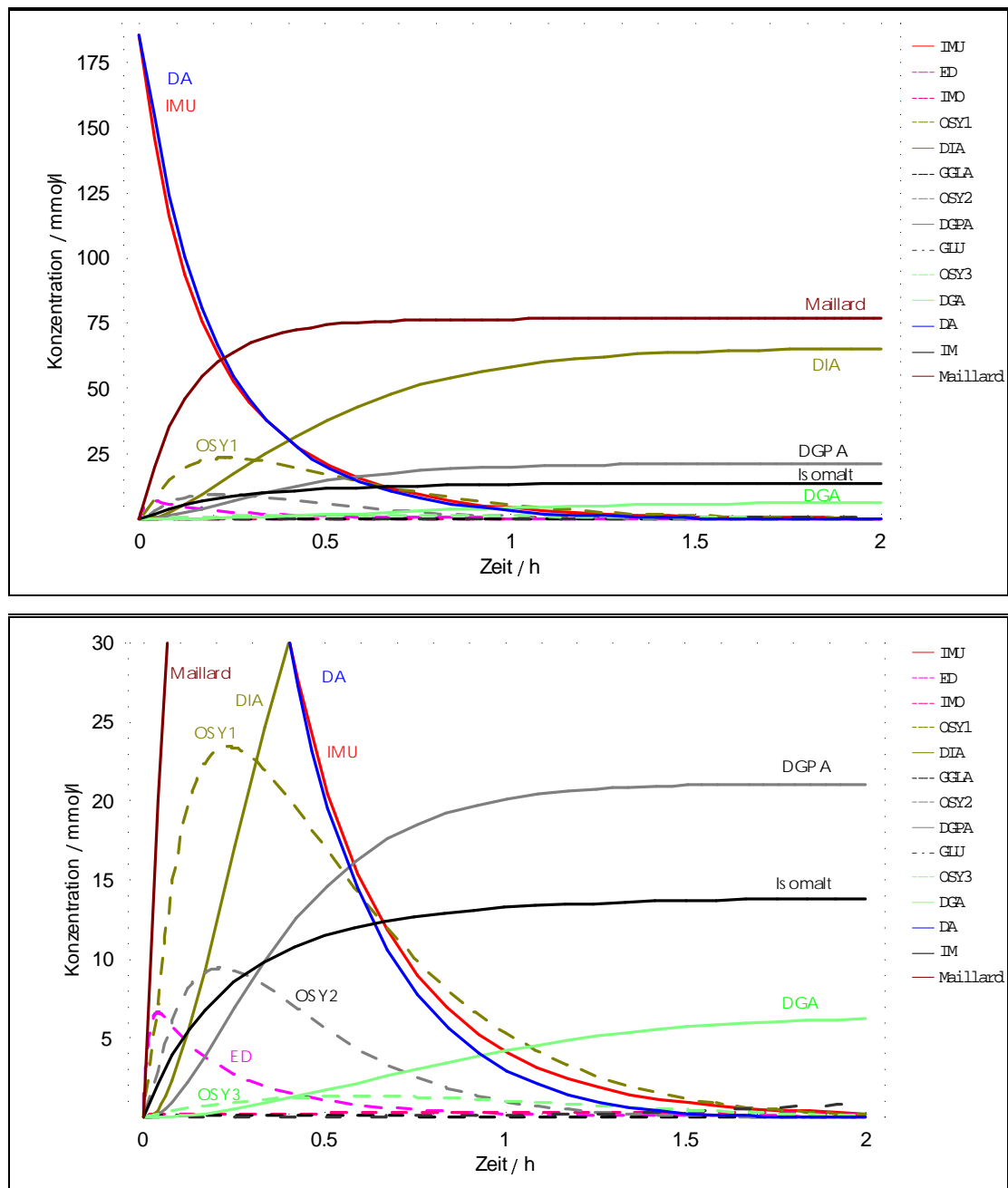


Abb. 5-39: Die mit Hilfe des Gleichungssystems 1 (Glg. 5-7 bis 5-20) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten können zur Simulation eines diskontinuierlichen Reaktors im Gleichungssystem 2 (Glg. 5-21 bis 5-34) verwendet werden. Hierdurch wird der zeitliche Verlauf der modellierten Konzentrationen ersichtlich. Reaktionsbedingungen: Temperatur: 90 °C, Druck: 150 bar,  $c(\text{IMU}) : c(\text{DA}) = 1$ .

Die Osyaminreaktion ( $\text{IMO} \rightarrow \text{OSY1}$ ,  $\text{GGLA} \rightarrow \text{OSY2}$ ,  $\text{GLU} \rightarrow \text{OSY3}$ ) läuft hingegen, in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, wesentlich schneller ab. Die mathematische Modellierung zeigt auch, daß die Geschwindigkeitskonstante des



Isomalts ( $k_{IM}$ ) relativ klein ist. In der Literatur ist hingegen bekannt, daß die Hydrierung der Isomaltulose in Abwesenheit eines Amins ca. 100mal schneller abläuft als die reduktive Aminierung. Unter den Bedingungen der reduktiven Aminierung ist dies jedoch offensichtlich nicht der Fall, denn in dem Produktgemisch der reduktiven Aminierung von Isomaltulose findet sich nicht reduzierte Isomaltose, die bei einer sehr schnellen Hydrierreaktion nicht mehr vorhanden sein dürfte, vgl. Kapitel 3.4.2.4 und Tabelle 3-6.

Der zeitliche Konzentrationsverlauf in Abbildung 5-39 zeigt, daß die Reaktion nach ca. 1,5 h vollständig abgelaufen ist, weiterhin wird ein sehr großer Anteil an Braunprodukten gebildet. In der Batchapparatur wurde die reduktive Aminierung bei 90 °C nicht durchgeführt, da hierbei eine sehr starke Verfärbung der Reaktion auftritt. Die Ergebnisse aus Kapitel 5.12.5 (Temperaturvariation) bestätigen aber das simulierte Verhalten.

Um zu überprüfen, wie groß der Einfluß der einzelnen Geschwindigkeitskonstanten ist, wurde eine Sensitivitätsanalyse durchgeführt. Hierzu wurden die Werte jeder Geschwindigkeitskonstante um  $\pm 10\%$  variiert und die Auswirkungen auf die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Substanzen untersucht. Bei dieser Untersuchung stellte sich heraus, daß die Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  den größten Einfluß auf den Reaktionsverlauf ausübt; sie bestimmt maßgeblich den Umsatz von Isomaltulose und n-Dodecylamin zu den Produkten DIA, DGPA und DGA. Die Geschwindigkeitskonstanten der Hydrierteilschritte  $k_4$ ,  $k_7$  und  $k_{10}$  besitzen einen eher geringen Einfluß auf die Produktausbeute. Dieses Verhalten entspricht den bei den experimentellen Untersuchungen gemachten Beobachtungen, daß der vorgelagerte Isomerisierungsschritt ( $IMU \rightarrow IMO$ ) maßgeblich für die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit ist, während der Hydrierschritt, bei den hier untersuchten Reaktionsbedingungen, nur eine untergeordnete Bedeutung besitzt. Die Geschwindigkeitskonstanten dieser beiden Teilschritte der reduktiven Aminierung von Isomaltulose liegen mit 3,05 und 4,0 sehr dicht beisammen, so daß eine Reaktionslimitierung durch den jeweils anderen Teilschritt bei Wechsel der Reaktionsbedingungen plausibel ist. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$ ,  $k_5$  und  $k_8$  nehmen hauptsächlich Einfluß auf das

Produktverhältnis zwischen DIA, DGPA und DGA. Die Daten dieser Sensitivitätsuntersuchung befinden sich im Anhang, Kapitel 8.7.

Insgesamt konnte durch diese mathematische Beschreibung des Reaktionsschemas das Verhalten der reduktiven Aminierung schon sehr gut beschrieben werden. Ein Problem stellt hierbei noch die nur unzureichend untersuchte Bildung der Braunprodukte (Maillard-Reaktion) dar, die zur Katalysatordesaktivierung führt.

## **5.11 Verfahrensentwicklung für die reduktive Aminierung**

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung eines ersten Verfahrenskonzeptes für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin bzw. Fettaminschnitten und Wasserstoff. Bereits in Kapitel 3.5 wurde ausführlich der Ablauf einer Verfahrensentwicklung vorgestellt, so daß nach den jetzt gewonnen Erkenntnissen ein erstes Fließschema und eine darauf basierende Kostenschätzung für eine Anlage im technischen Maßstab ausgearbeitet werden konnte.

### **5.11.1 Verfahrensbild für eine technische Anlage zur heterogen katalysierten reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin und Wasserstoff**

- **Reaktor**

Herzstück der Anlage ist der Reaktor, für den aufgrund des vorhandenen Know-hows der Firma Südzucker und der Parallelen zu der Isomaltproduktion ein Festbett-Blasensäulen-Typ vorgesehen wird. Für den Reaktor muß eine Kühlung eingeplant werden, da die Reaktion exotherm verläuft. Aus den Bildungsenthalpien läßt sich die Reaktionsenthalpie der Hydrierung zu  $-58 \text{ kJ/mol}$ , die der Osylaminreaktion zu  $-16 \text{ kJ/mol}$  bestimmen. Der Wasserstoff kann mit Hilfe eines Kompressors, der lediglich einen geringen Differenzdruck von wenigen Bar erzeugen muß, im Kreis geführt werden, wobei vor dem Kompressor die Einspeisung von frischem Wasserstoff erfolgt.

- Eduktvorbereitung

Bei einer technischen Realisierung würde bevorzugt Isomaltulose, die als wäßrige Lösung (40 % (g g<sup>-1</sup>) IMU) direkt aus der Isomaltulose-Produktion stammt, zum Einsatz kommen. N-Dodecylamin bzw. der entsprechende Fettaminschnitt liegt als Feststoff vor und muß zunächst in einem Mixer in 2-Propanol gelöst werden. Die Mischung der beiden Eduktströme sollte möglichst kurz vor dem Reaktor erfolgen, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Durch die Mischungsenthalpie der beiden Lösungsmittelkomponenten erwärmt sich der Eduktstrom unter adiabatischen Bedingungen um ca. 4 °C.

- Aufarbeitung

Die aus dem Reaktor austretende Produktlösung wird zunächst in einem Hochdruckabscheider entspannt und der, bei dem hohen Druck (100 bar) im Lösungsmittel gelöste, unverbrauchte Wasserstoff (ca. 3 L / L<sub>Lösung</sub>) wird ausgeschleust, bzw. mit Stickstoff gestrippt, bevor die Lösung in eine Rektifikationskolonne zur Abtrennung des 2-Propanols gelangt. 2-Propanol und Wasser bilden ein Azeotrop mit 12,6 % Wasseranteil, welches bei ca. 80 °C siedet. Die Rückführung des 2-Propanol / Wasser – Gemisches erfolgt zum Lösungsbehälter des n-Dodecylamins. Im Sumpf der Rektifikationskolonne wird das wäßrige Produktgemisch, in dem noch nicht umgesetztes Restamin enthalten ist, abgezogen. Die Entfernung des Restamins erfolgt durch eine Wasserdampfdestillation, wobei aufgrund des geringen Dampfdruckes des Amins lediglich 26 g Amin / kg Wasser entfernt werden können. Somit sind große Mengen Dampf bzw. Energie notwendig. Das über Kopf geführte Wasser-Amin-Gemisch gelangt in einen Phasenseparator, von dem aus die Wasser- und die Aminphase getrennt zurückgeführt werden können. Aufgrund des während der Reaktion entstehenden Wassers (Kondensationsschritt) und des eingeleiteten Wasserdampfes ist hier eine Wasserausschleusung vorzusehen. Im Sumpf der Wasserdampfdestillation befindet sich das aminfreie wäßrige Produktgemisch, welches entsprechend der gewünschten Produktspezifikation in einem Fallfilmverdampfer aufkonzentriert werden kann.

Das Gesamtfließschema ist in Abbildung 5-40 dargestellt. In den Abbildungen 5-41 bis 5-44 sind die einzelnen Units der Anlage etwas detaillierter mit der Massenbilanz und den Stoffstromdaten dargestellt.

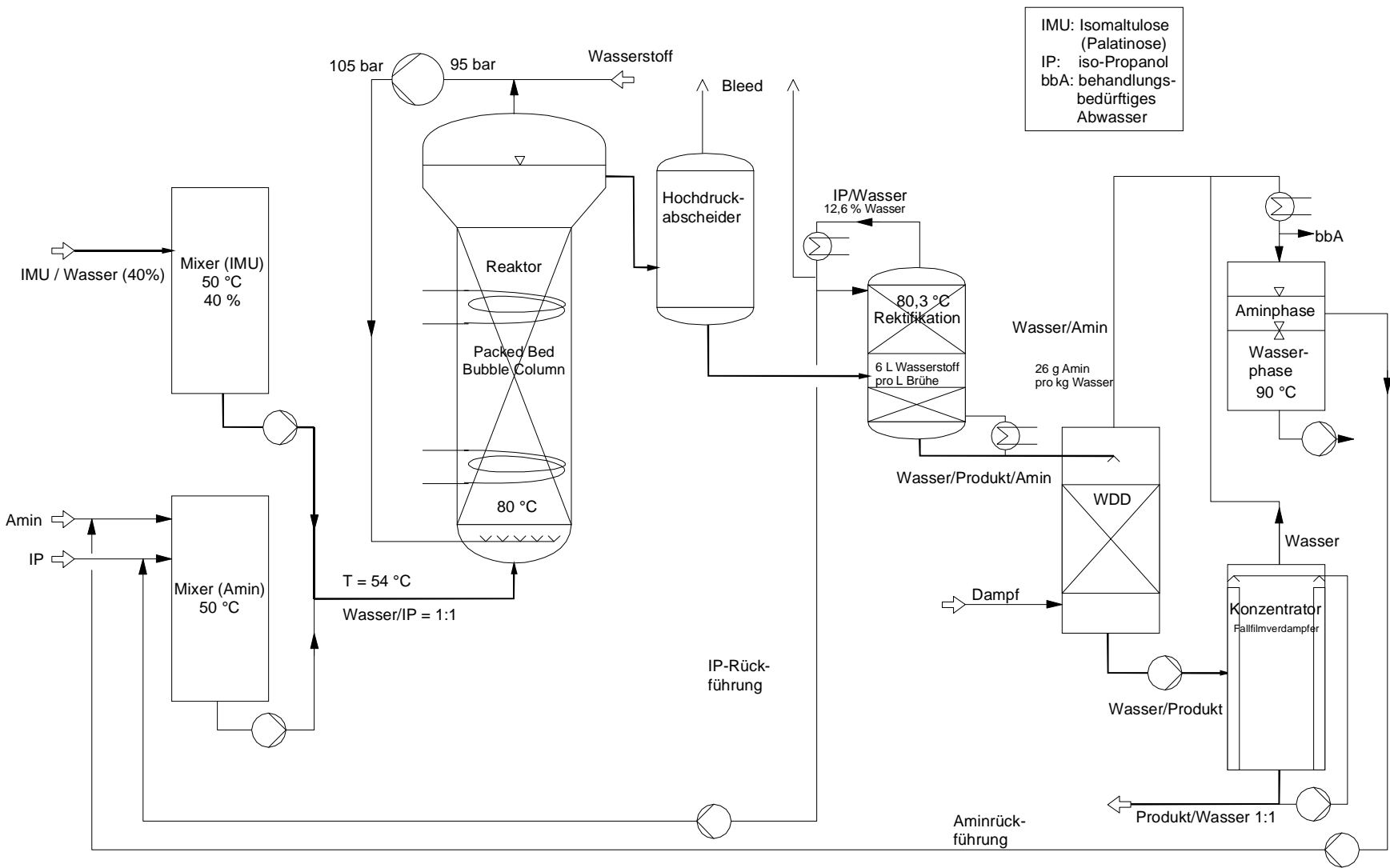


Abb. 5-40: Gesamtließschema des Verfahrenskonzeptes zur reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin und Wasserstoff.

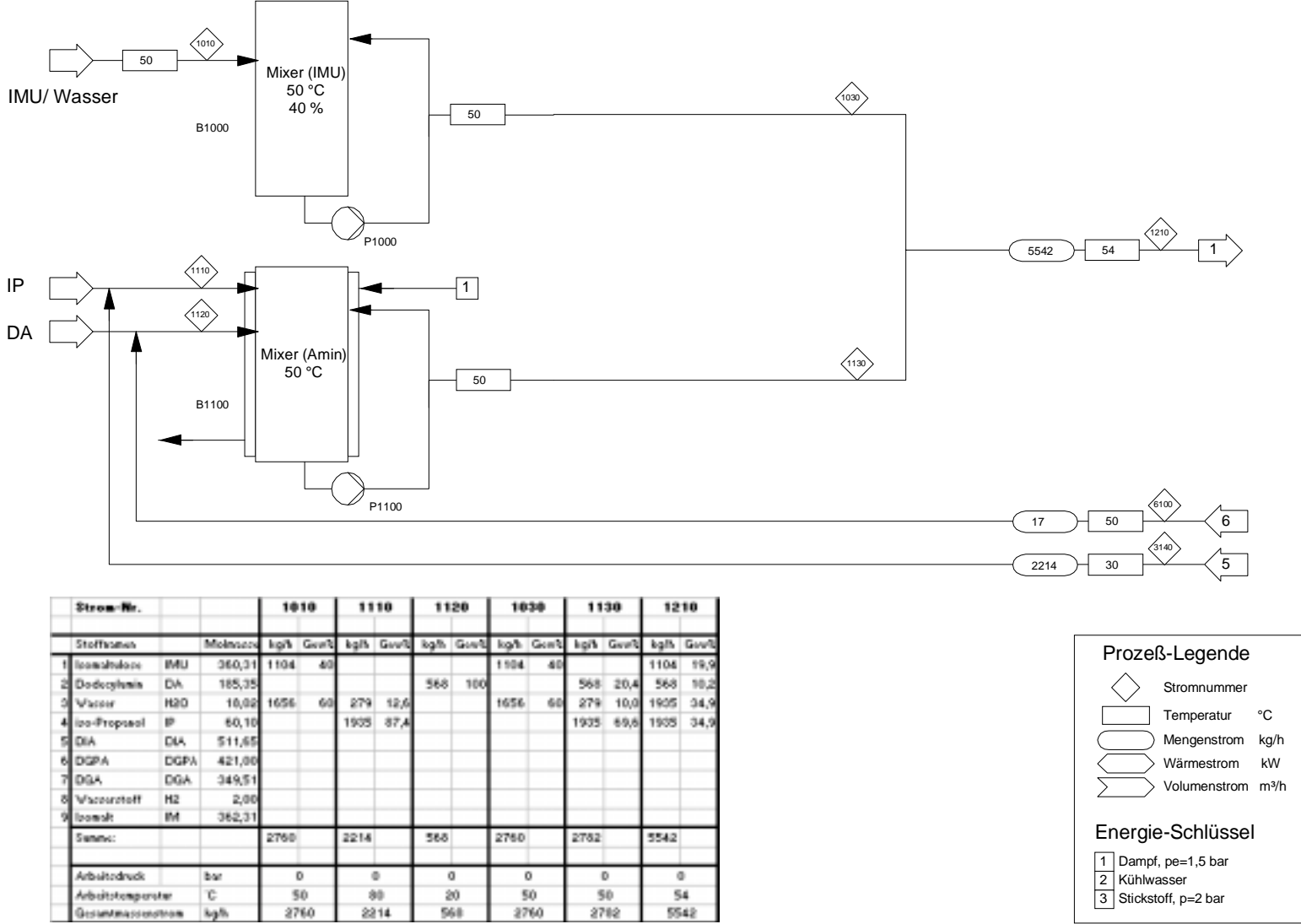
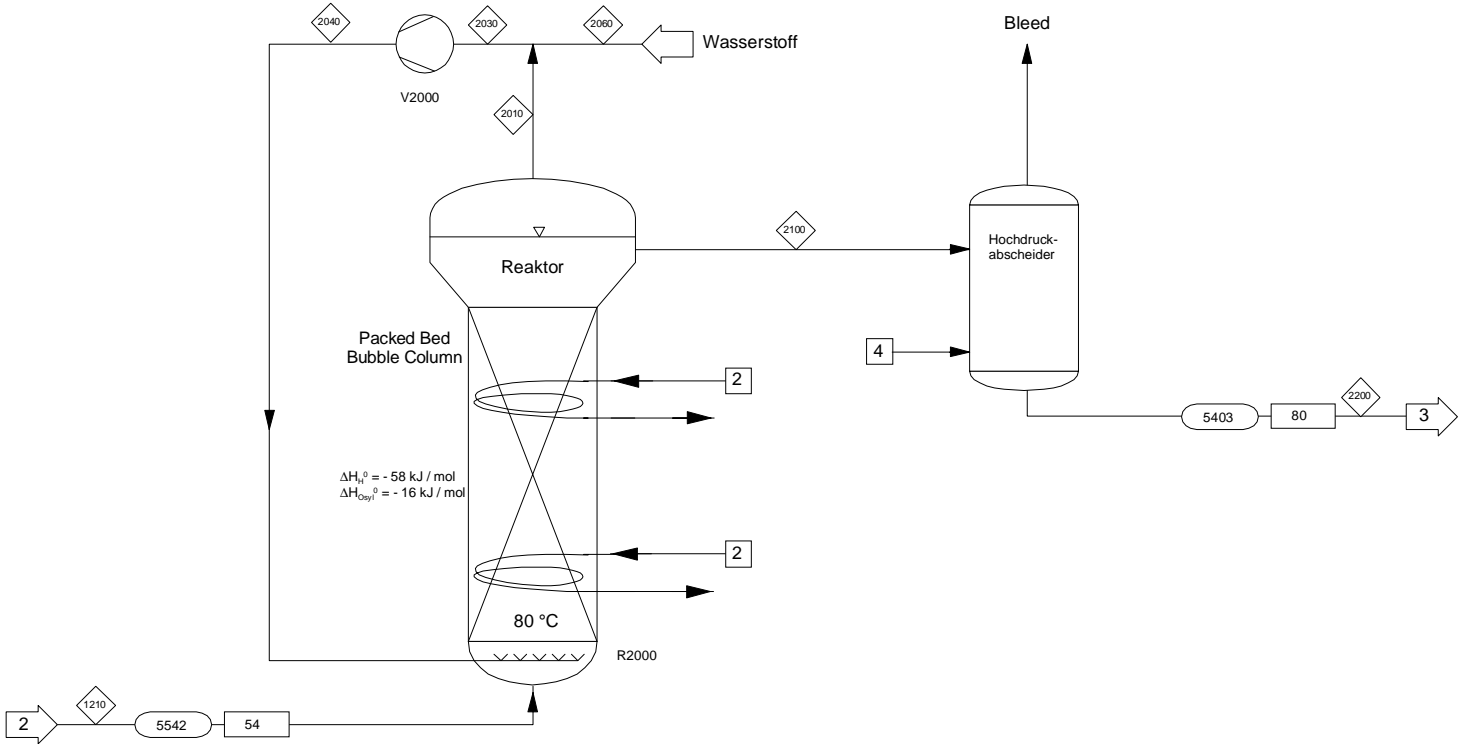


Abb. 5-41: Fließschema, Teil 1: Eduktvorbereitung.

Abb. 5-42: Fließschema, Teil 2: Reaktor.



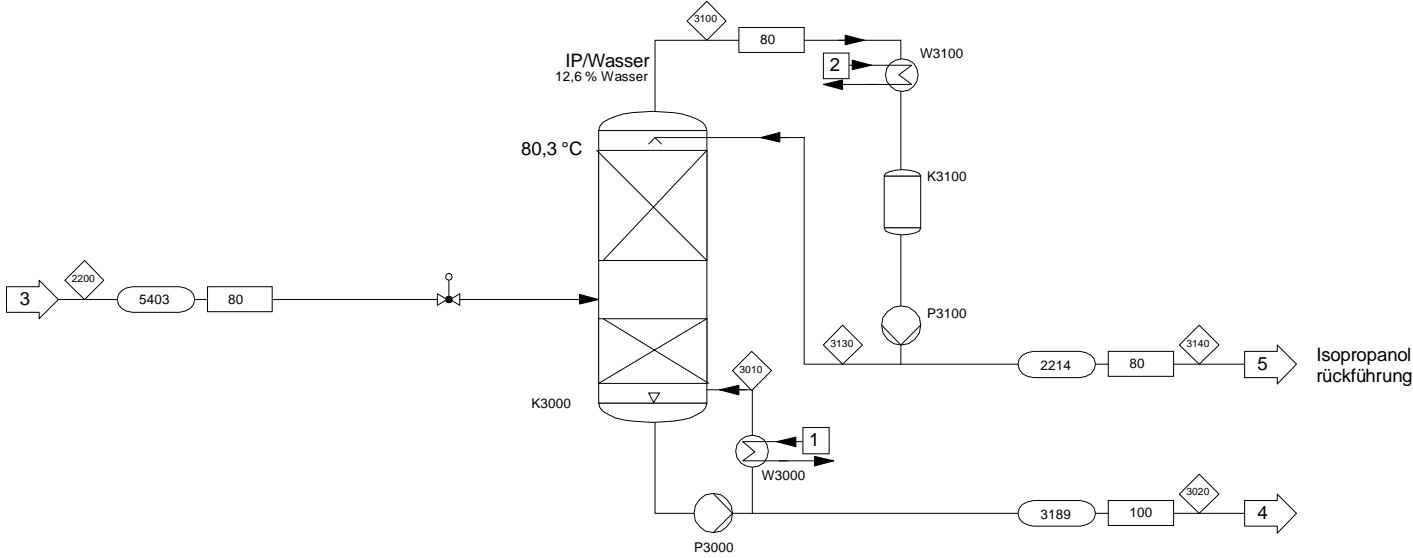
Strom-Nr.			1210	2010	2030	2040	2060	2100	2200
Stoffname	Molmasse	kg/h	Gew%	kg/h	Gew%	kg/h	Gew%	kg/h	Gew%
1 Isomethan	IMU	360,31	1104	19,9					
2 Dodecylbenzol	DA	185,35	568	10,2					
3 Wasser	H2O	18,02	1935	34,9					
4 Iso-Propanol	IP	60,10	1935	34,9					
5 DIA	DIA	511,65							
6 DGPA	DGPA	421,00							
7 DGA	DGA	349,51							
8 Wasserstoff	H2	2		59	100	65	100	65	100
9 Isometh	IM	362,31							
Summe:			5542		59	65	65	5,9	5404
Arbeitsdruck	bar		100	95	95	100	95	95	0
Arbeitstemperatur	°C		54	80	80	80	20	80	80
Gesamtmassenstrom	kg/h		5542	?	?	?	6	5404	5403

Prozeß-Legende

- ◊ Stromnummer
- Temperatur °C
- Massenstrom kg/h
- ◀ Wärmestrom kW
- ▶ Volumenstrom m³/h

Energie-Schlüssel

- 1 Dampf, pe=1,5 bar
- 2 Kühlwasser
- 3 Stickstoff, p=2 bar



Strom-Nr.			2200	3010	3020	3100	3130	3140	
Stoffname	Molmasse	kg/h	Gew%	kg/h	Gew%	kg/h	Gew%	kg/h	Gew%
1 Isopropanol	IP	350,31							
2 Decylolam	DA	185,35	17	0,3		17	0,3		
3 Wasser	H2O	18,02	1979	36,6	?	1700	50,3	279	12,6
4 Is-Propanol	IP	60,10	1935	35,8			1935	87,4	?
5 DIA	DIA	511,65	1104	20,4		1104	34,6		
6 DGPA	DGPA	421,08	103	1,9		103	3,2		
7 DGA	DGA	349,51	43	0,8		43	1,3		
8 Wasserstoff	H2	2							
9 Isopropanol	IP	352,31	222	4,1		222	7,0		
Summe			5403		0	3189	2214	0	2214
Arbeitsdruck	bar		0	0	0	0	0	0	
Arbeitskomponente	°C		80	95	100	80,3	70	70	
Gesamtstrom	kg/h		5403	0	3189	2214	0	2214	

Prozeß-Legende

◇

Stromnummer

□

Temperatur °C

○

Mengenstrom kg/h

◇

Wärmestrom kW

◇

Volumenstrom m³/h

Energie-Schlüssel

1

Dampf, pe=1,5 bar

2

Kühlwasser

3

Stickstoff, p=2 bar

Abb. 5-43: Fließschema, Teil 3: Rektifikation

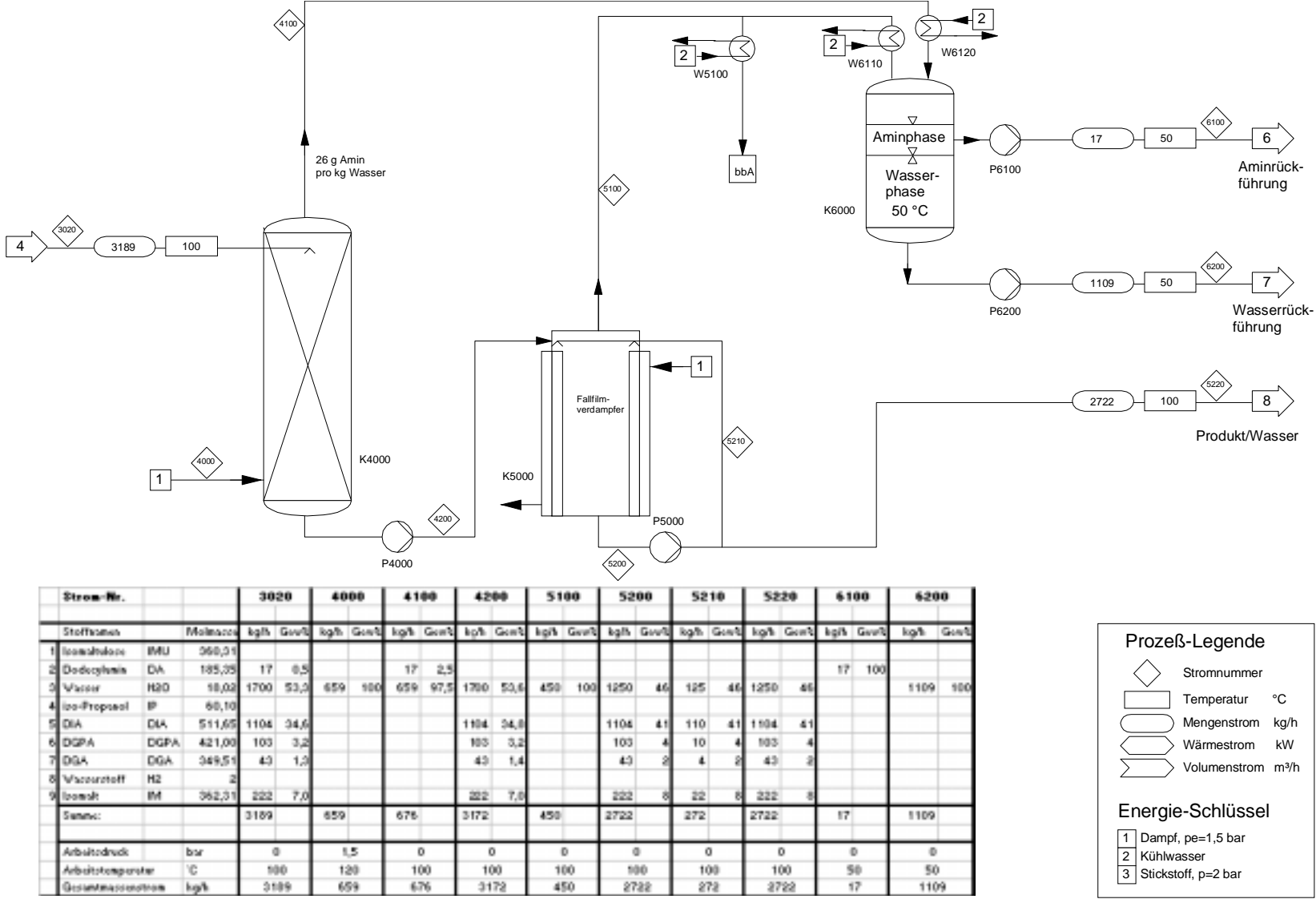


Abb. 5-44: Fließschema, Teil 4: Produktaufarbeitung (Wasserdampfdestillation, Phasenseparator, Verdampfer).



### 5.11.2 Kostenschätzung für eine technische Anlage (10.000 t/a)

Basierend auf dem im vorangegangenen Kapitel vorgestellten kontinuierlichen Anlagenkonzept mit Rückführungen wurde eine erste Kostenabschätzung durchgeführt, wobei die Anlage für eine Kapazität von 10 000 t / a ausgelegt wurde. Üblicherweise haben technische Anlagen eine On-Stream-Zeit von 8 000 h / a, dadurch wird eine Produktionsleistung von 1,25 t Produktgemisch / h benötigt.

#### • Kapazität

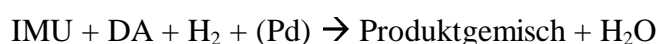
Kapazität (Produktgemisch): 10 000 t / a

On-stream-Zeit: 8 000 h / a

Produktionsleistung: 1,25 t / h

#### • Rohstoffkosten

Die Rohstoffkosten ergeben sich nach der folgenden vereinfachten Reaktionsgleichung:



Substanz	Molmasse / g mol <sup>-1</sup>	Ausbeute / %	Rohstoffpreis <sup>1</sup> / DM kg <sup>-1</sup>	Kosten / DM kg <sub>Prod</sub> <sup>-1</sup>
IMU	360,31	70	1,50	1,56
DA <sup>1</sup>	185,35	90	4,00	1,67
H <sub>2</sub>	2,00	33	2,30	0,03
<b>Produktgemisch</b>	509,83			<b>3,26</b>

<sup>1</sup>: persönliche Mitteilung der Südzucker AG. Der Preis für DA bezieht sich auf einen technischen Aminschnitt.

Ausgehend von den experimentell erzielbaren Ausbeuten, kann der mit Hilfe der Kilo-Preise (Angaben stammen von der Südzucker AG) der auf das Produktgemisch bezogene Rohstoffkostenanteil zu 3,26 DM / kg berechnet werden. Die mittlere Molmasse des Produktgemisches wurde aus der typischen Zusammensetzung eines Standardansatzes bestimmt:

Substanz	Anteil / % ( $\text{mol mol}^{-1}$ )	Molmasse / $\text{g mol}^{-1}$
<b>DIA</b>	82,8	511,65
<b>DGPA</b>	14,7	421,00
<b>DGA</b>	2,6	349,51
<b>Gemisch</b>		491,18

#### • Katalysatorkosten

Die Katalysatorkosten werden hauptsächlich durch die Edelmetallkosten, d. h. den Palladiumanteil bestimmt. Für die Berechnung wurde angenommen, daß ein Katalysator mit 1 % ( $\text{g}_{\text{Metall}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) Pd eine vergleichbare Aktivität besitzt, wie der untersuchte mit 5 % ( $\text{g}_{\text{Metall}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) Pd (vgl. Kapitel 5.12.2). Die Katalysatorlebensdauer wurde mit einem Jahr angesetzt.

Preis (Palladium) <sup>1</sup> :	19 000 DM / kg
Palladiumgehalt auf Kat:	1,0 %
Lebensdauer:	1 a
Raum-Zeit-Ausbeute <sup>2</sup> :	200 $\text{mg}_{\text{Gemisch}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$
Masse (Kat):	6250 kg
Masse (Pd):	62,5 kg
Katalysatorkosten für Palladium:	1 187 500 DM
Palladium-Austrag:	20 % / a
Anteilige Kosten für Pd-Austrag:	<b>0,02 DM / <math>\text{kg}_{\text{Gemisch}}</math></b>
Kosten für Pd-Recycling:	10 DM / $\text{kg}_{\text{Kat}}$
Anteilige Kosten für Pd-Recycling:	<b>0,01 DM / <math>\text{kg}_{\text{Gemisch}}</math></b>

<sup>1</sup>: Stand: September 1999.

<sup>2</sup>: Reaktionsbedingungen: 75 °C, 150 bar, VWZ: 125 min, molares Verhältnis (IMU/DA) = 1).

Bei einer Raum-Zeit-Ausbeute von 200 mg Gemisch pro  $\text{g}_{\text{Kat}}$  und Stunde werden 6250 kg Katalysator benötigt, d. h. 62,5 kg Palladium mit einem Preis von ca. 19 000 DM / kg (Stand: 1999). Die Katalysatorkosten belaufen sich damit auf ca. 1,2 Mio. DM, werden jedoch als einmalige Investitionskosten verrechnet. Aufgrund von mechanischem Abrieb wird ein jährlicher Palladiumverlust durch den Rektoraustrag von 20 %

abgeschätzt, wodurch produktbezogene Kosten von 0,02 DM pro kg Produktgemisch entstehen. Am Ende der Katalysatorlebensdauer wird das Palladium rezykliert. Hierbei entstehen Kosten von 10 DM / kg<sub>Kat</sub>, bzw. 0,01 DM / kg Produktgemisch [133].

### • Energiekosten

Bei der Berechnung der Energiekosten nehmen die Dampfkosten den größten Teil ein. Die Dampfkosten belaufen sich auf 20 DM / t, die benötigten Dampfmengen ergeben sich aus den Massenbilanzen im Verfahrensfließbild.

<i>Dampfpreis:</i>		20 DM / t
Rektifikation	2-Propanol:	1,935 t / h
	Wasser:	0,279 t / h
	Dampfmenge:	0,666 t / h
	Kosten:	13,32 DM / h
Wasserdampfdestillation	n-Dodecylamin:	0,017 t / h
	Dampfmenge:	0,659 t / h
	Kosten:	13,18 DM / h
Konfektionierung	Wasser (gesamt):	1,700 t / h
	Wasser (zu verdampfen):	0,450 t / h
	Dampfmenge:	0,450 t / h
	Dampfkosten:	0,03 DM / kg <sub>Gemisch</sub>
<i>Strompreis:</i>		0,16 DM / kWh
	Pumpen + Kompressor:	0,01 DM / kg <sub>Gemisch</sub>
<i>Flußwasserpreis:</i>		15,5 DM / 1000 m <sup>3</sup>
	Kühlwasser f. Dampf:	0,03 DM / kg <sub>Gemisch</sub>
<b>Gesamtkosten:</b>		<b>0,07 DM / kg<sub>Gemisch</sub></b>

Für die Rektifikation, d. h. zur Abtrennung des 2-Propanol / Wasser- Azeotrops werden ca. 0,7 t Dampf pro Stunde benötigt, die Entfernung des Restamins bei einem 97 %-igen DA-Umsatz mittels Wasserdampfdestillation benötigt ebenfalls ca. 0,7 t Dampf und für die Konfektionierung des Produktgemisches zu einer 50 %-igen Lösung werden nochmals ca. 0,5 t Dampf pro Stunde verbraucht. Die Stromkosten für Pumpen und den

Kompressor belaufen sich auf  $0,01 \text{ DM} / \text{kg}_{\text{Gemisch}}$  und werden für die Pumpen folgendermaßen berechnet:  $\text{Stromkosten} [\text{DM} / \text{kg}] = \text{Strompreis} [\text{DM} / \text{kWh}] \cdot \text{Kennzahl} \cdot \text{Units} / 1000$ . Die Kennzahl beträgt  $4 \text{ kW} / (\text{Unit} \cdot \text{t/h})$ . Die Kühlwasserkosten betragen ca.  $0,03 \text{ DM} / \text{kg}_{\text{Gemisch}}$  und werden durch folgende Formel berechnet:  $\text{Flußwasserkosten} [\text{DM} / \text{kg}] = \text{Flußwasserpreis} [\text{DM} / \text{m}^3] \cdot \text{Dampfverbrauch} [\text{t} / \text{t}_{\text{Produkt}}]$ . Insgesamt ergibt sich ein produktbezogener Energiekostenanteil von  $0,07 \text{ DM} / \text{kg}_{\text{Gemisch}}$ . Weitere Betriebsmittelkosten für Kühlwasser, VE-Wasser, Druckluft usw. wurden bei dieser ersten Kostenschätzung vernachlässigt.

### • Investitionen

Die Investitionen werden, wie in Kapitel 3.5.4 beschrieben, pauschal berechnet. Hierbei werden 110 DM pro Tonne Produkt und Jahr für eine Unit kalkuliert. Für die gesamte Anlage sind sieben Units vorgesehen: Reaktor, Kompressor, Hochdruckabscheider, Rektifikation, Wasserdampfdestillation, Konfektionierung und eine Unit für den Katalysatorwechsel, falls dieser öfters erforderlich sein sollte. Die Summe der Apparatkosten beläuft sich dann auf 7,7 Mio. DM. Zu den einmaligen Investitionskosten werden jetzt auch die Herstellkosten des Katalysators addiert, die ca. 1,2 Mio. DM betragen, wodurch sich Investitionskosten von insgesamt ca. 9 Mio. DM ergeben.

Anzahl der Units:	7
Kosten pro Unit:	$110 \text{ DM} / (\text{t}_{\text{Produkt}} \cdot \text{a Unit})$
Zwischensumme:	7 700 000 DM
Katalysatorkosten:	1 187 500 DM
Gesamte Investitionskosten:	8 887 500 DM

### • Abschreibung

Üblicherweise werden diese Investitionen über einen Zeitraum von 10 Jahren abgeschrieben, so daß schließlich produktbezogene Kosten von  $0,10 \text{ DM} / \text{kg}_{\text{Gemisch}}$  anfallen.

Gesamtkosten (10 a Abschreibung):	<b><math>0,09 \text{ DM} / \text{kg}_{\text{Gemisch}}</math></b>
-----------------------------------	--

### • Personalkosten

Die Kosten für das Bedienpersonal chemischer Anlagen können sehr unterschiedlich sein. Bei großen automatisierten Anlagen können sie nur 3 %, bei kleiner Produktion im Chargenbetrieb bis zu 25 % der Herstellkosten ausmachen. Als erste Abschätzung wird zur Personalkostenberechnung eine komplette Mannschaft angesetzt (1 Betriebsleiter, 2 Meister, 4 Chemiewerker), die ca. 3,7 Mio. DM pro Jahr kostet. Umgerechnet auf die Produktionsleistung ergeben sich produktbezogene Kosten von 0,37 DM / kg<sub>Gemisch</sub>.

Personalkosten (1 Mannschaft):	3 700 000 DM / a
Gesamtkosten:	<b>0,37 DM / kg<sub>Gemisch</sub></b>

### • Werkstattkosten

Als Werkstattkosten werden üblicherweise 50 % der Abschreibung veranschlagt. Dadurch ergeben sich Kosten von **0,04 DM / kg<sub>Gemisch</sub>**.

### • Sonstige Kosten

Die Sonstigen Kosten werden pauschal mit 20 % der Kosten von Energie, Personal und Abschreibung bilanziert. Es ergeben sich Sonstige Kosten, die umgerechnet auf die Produktionsleistung 0,11 DM / kg<sub>Gemisch</sub> ausmachen.

Energie:	0,07 DM / kg <sub>Gemisch</sub>
Personal:	0,37 DM / kg <sub>Gemisch</sub>
Abschreibung:	0,09 DM / kg <sub>Gemisch</sub>
Gesamtkosten:	0,49 DM / kg <sub>Gemisch</sub>
davon 20 %:	<b>0,11 DM / kg<sub>Gemisch</sub></b>

Zusammengefaßt ergeben sich die in Tabelle 5-8 dargestellten Kosten mit ihren prozentualen Anteilen. Für das DIA-Produktgemisch errechnet sich ein Preis von 3,97 DM / kg, der im Rahmen von vergleichbaren Tensiden liegt. Die Edukte nehmen mit über 80 % den mit Abstand größten Anteil an den Gesamtkosten ein, die Personalkosten mit ca. 10 % den zweitgrößten Teil. Allerdings ist diese erste Kostenabschätzung noch relativ unpräzise. Besonders bei den Personalkosten sollte durch Nutzung von

Synergien noch Einsparpotential vorhanden sein aber auch für die Rohstoffe fehlt bislang eine exakte Preiskalkulation.

Tab. 5-8: Aufstellung der produktbezogenen Kosten, die für die technische Produktion eines DIA-Produktgemisches anfallen würden mit ihrer prozentualen Gewichtung.

	Kosten / DM / kg <sub>Gemisch</sub>	Anteil / %	
Rohstoffe:	3,26	82,1	variable Kosten
Katalysator:	0,03	0,8	
Energie:	0,07	1,8	
Entsorgung:	---	--	
Abschreibung:	0,09	2,2	fixe Kosten
Werkstatt:	0,04	1,1	
Personal:	0,37	9,3	
Sonstiges:	0,11	2,8	
<b>Gesamt:</b>	<b>3,97</b>		

## 5.12 Untersuchungen in der Batch-Apparatur zur Katalysator- und Reaktionsparameteroptimierung

Die Batch-Apparatur ist besonders geeignet zur schnellen Informationsgewinnung, z. B. um die Auswirkungen von Reaktionsparametern auf die reduktive Aminierung zu untersuchen. Als Folgerung aus den bisher vorgestellten Untersuchungsergebnissen wurde daher eine weitere Reaktionsoptimierung durchgeführt, bei der einerseits eine Katalysatorträger- und eine Metallgehaltvariation durchgeführt und andererseits die Reaktionsparameter Temperatur, Druck und molares Eduktverhältnis optimiert wurden.

### 5.12.1 Katalysatorträgervariation

In den bisherigen Untersuchungen konnte zweifelsfrei gezeigt werden, daß ein Palladium-Katalysator die beste Gesamtperformance für die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin und Wasserstoff zeigt. Aus diesem Grund wurden jetzt noch weitere Katalysatoren getestet, die alle als Aktivkomponente 5 % ( $\text{g}_{\text{Metall}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ )

Palladium aber unterschiedliche Trägermaterialien oder –strukturen besitzen. In diesem Rahmen wurden alle von der Firma ChemPur lieferbaren und den Anforderungen entsprechenden Katalysatoren untersucht. Im einzelnen waren dies die in Tabelle 5-9 aufgeführten Typen. Aktivkohle ist ein unpolares, in der Regel neutrales Trägermaterial, wobei jedoch auch acide und basische Formen existieren. Ein Wechsel zu polaren Trägermaterialien kann einerseits einen Einfluß auf das Sorptionsverhalten der an der Reaktion beteiligten Spezies haben, andererseits können sich Polarität und Säure / Base-Verhalten auf die Geschwindigkeit von Umlagerungsreaktionen auswirken. So hätte beispielsweise eine Beschleunigung der Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein-Umlagerung, welche unter Standardbedingungen den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion darstellt, eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge.

Tab. 5-9: Weitere Katalysatoren, die In der Batch-Apparatur wurden getestet wurden. Die physikalischen Daten sind Herstellerangaben.

<b>Kat / Träger</b>	<b>Typ</b>	<b>Träger</b>	<b>spez. Oberfl. [m<sup>2</sup>/g]</b>	<b>Makroporen-volumen [ml/g]</b>	<b>Edelmetalloberfläche [m<sup>2</sup>/g]</b>
Standard	K-239	Da 32/4	1000	2,2	13,4
5 % Pd / C	K-201	Da 32/4	1000	2,2	9,2
5 % Pd / C	K-209	Da 69/3	700	0,8	8,0
5 % Pd / C	K-219	Da 13/4	1000	1,7	13,6
5 % Pd / C	K-227	Da 32/3	1000	1,7	10,0 - 13,5
5 % Pd / C	K-203	Da 32/6	1000	1,8	11,1 - 12,2
4 % Pd, 1 % Pt/C	K-235	Da 32/3	1000	1,7	9,2 - 13,3
5 % Pd / BaSO <sub>4</sub>	K-205	-	20	-	5,0
5 % Pd / CaCO <sub>3</sub>	K-207	Ra 8/1	5	1,2	3,0
5 % Pd / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K-250	Ba 2/10	10	0,9	5,0
5 % Pd / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K-251	Ba 60/2	150	1,1	8,0

Weiterhin kann die Verwendung eines polaren Trägermaterials eventuell die Katalysatordesaktivierung reduzieren, da die relativ unpolaren Braunprodukte als

Hauptverursacher für die Katalysatorverschmutzung an einer polaren Oberfläche schlechter adsorbieren sollten. Insofern richtet sich bei der Untersuchung der Katalysatoren mit polaren Trägern in der Batch-Anlage das Hauptaugenmerk darauf, ob sich trotz der im Vergleich zur Aktivkohle geringeren Träger- und Edelmetalloberflächen ein vergleichbares Selektivitäts- Ausbeute- und Aktivitätsverhalten erzielen lässt. In Abbildung 5-45 ist die Anfangsaktivität der verschiedenen Katalysatoren dargestellt. Die Katalysatoren lassen sich in zwei Gruppen einteilen, wobei die Katalysatoren der ersten Gruppe (K-201 bis K-203) alle einen unpolaren Aktivkohleträger mit Palladium als aktiver Komponente besitzen. Die zweite Gruppe (K-205 bis K-251) sind die polaren nicht-aktivkohlegeträgerten Katalysatoren. Bei den Aktivkohle-Katalysatoren ist eine Abhängigkeit der Aktivität von der spezifischen Oberfläche oder der Metalloberfläche nicht feststellbar. Der Katalysator mit der Palladium / Platin-Aktivkomponente (K-235) zeigt eine etwas schlechtere Leistung als der Standard-Pd-Katalysator.

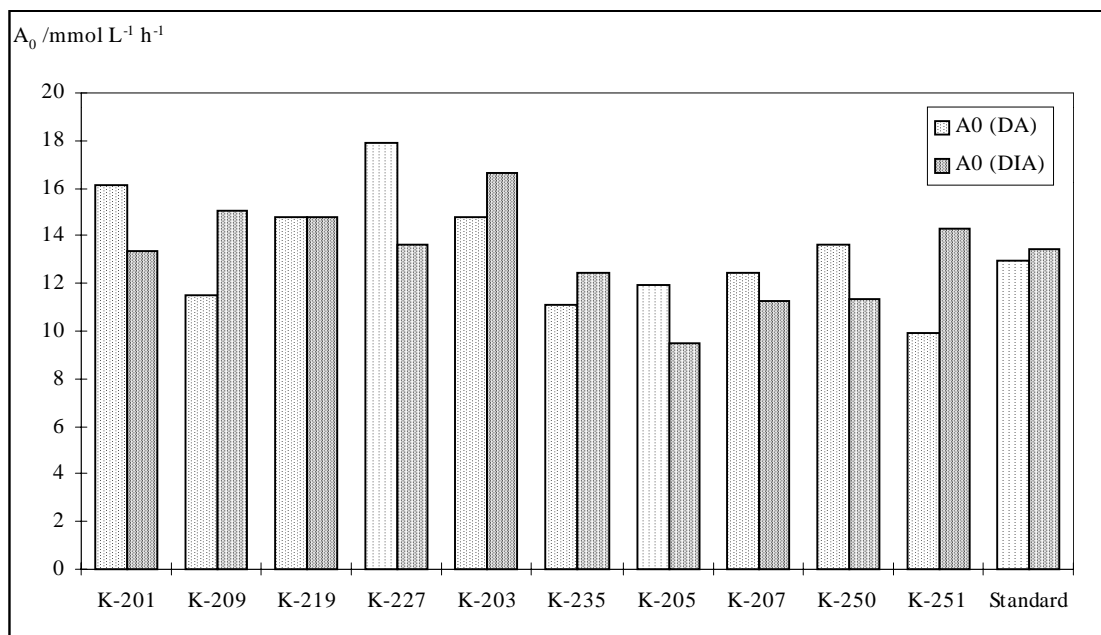


Abb. 5-45: Die Gegenüberstellung der Anfangsaktivität für die unterschiedlichen Katalysatoren (150 bar, 50 °C, pH 11, 0,6 % (g<sub>Kat.</sub> g<sub>IMU</sub>) Pd/C, IMU/DA = 2,7, 480 min<sup>-1</sup>, Reaktionszeit: 24 h).

Wie Abbildung 5-45 zeigt, weisen sämtliche untersuchten Katalysatoren mit polaren Trägern ein mit dem Standardkatalysator nahezu vergleichbares Umsatz- und Aktivitätsverhalten auf. Lediglich die Katalysatoren K-205 und K-250 besitzen eine signifikant schlechtere Performance in Bezug auf die Vergleichsparameter. Das relativ gute Abschneiden der Katalysatoren mit polaren Trägern ist vor allem bemerkenswert, da ihre Edelmetalloberflächen nur 22 bis 60 % des Wertes für den Standardkatalysator



erreichen. Die Trägeroberflächen und damit auch die Adsorptionskapazitäten für Braunprodukte sind bei den polaren Trägern im Vergleich zur Aktivkohle sogar um ein bis zwei Größenordnungen geringer.

### 5.12.2 Katalysator-Metallgehaltvariation

Besonders mit Bezug auf die Herstellkosten des Katalysators und der relativ schnellen Alterung ist die Optimierung des Palladiumgehaltes auf dem Katalysator essentiell, da die Palladium-Rohstoffkosten den größten Anteil bei der Katalysatorherstellung einnehmen. Bisher wurde eine Variation des Metallgehaltes lediglich im Bereich zwischen 1 und 10 % ( $\text{g}_{\text{Metall}} \cdot \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) Pd bei *konstanter* Metallmasse, d. h. unterschiedlichem Aktivkohleanteil untersucht. Das Ziel hierbei war es einen möglichen Einfluß der Edelmetallkonzentration auf die katalytische Aktivität zu untersuchen, denn eine Verringerung der Konzentration führt zu einer Zunahme der Dispersion, da die Metallkristallite auf der Oberfläche kleiner werden. Hierdurch wird die Geometrie der aktiven Metalloberfläche verändert, die sich aufgrund sterischer oder elektronischer Faktoren auf die Katalysatoraktivität auswirken könnte. Obwohl die Metallkristallite des 10 % Katalysators sichtbar größer waren als die des 1 %-igen (TEM-Aufnahmen), zeigte sich kein signifikanter Aktivitätsunterschied zwischen den Katalysatoren. Mit diesem Ergebnis konnte jetzt in einem zweiten Schritt die Edelmetallkonzentration bei konstanter Katalysatormasse variiert werden, um deren Abhängigkeit zur Katalysatoraktivität zu untersuchen. Da entsprechende Katalysatoren mit dem gewünschten Metallgehalt von 0,1 bis 5 % standardmäßig nicht lieferbar waren, wurden diese unter identischen Bedingungen von der Firma Heraeus speziell präpariert. In Abbildung 5-46 sind die Vergleichsparameter Ausbeute und Anfangsaktivität der Katalysatoren gegenübergestellt.

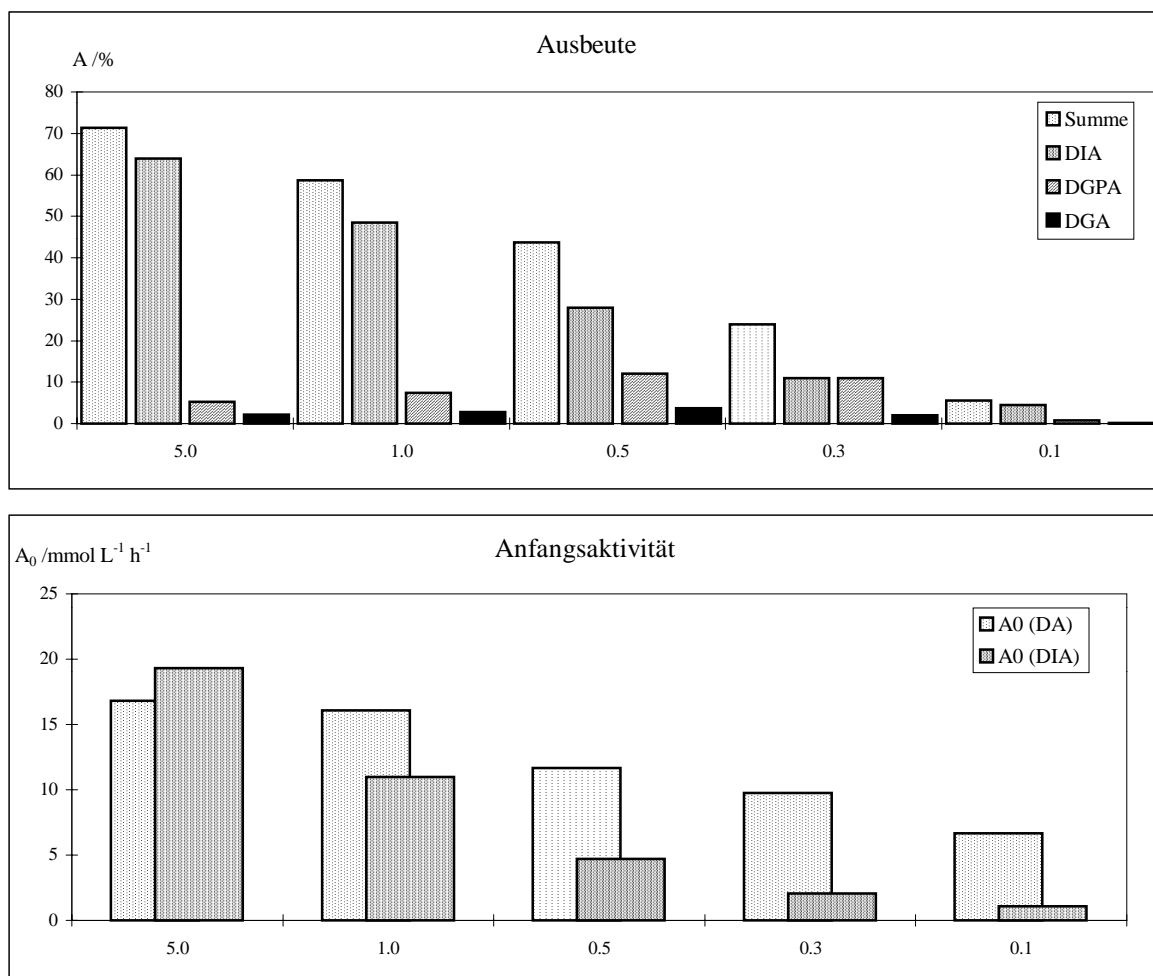


Abb. 5-46: Die Variation des Palladiumgehaltes bei konstanter Katalysatormasse zeigt mit abnehmendem Palladiumgehalt auch eine abnehmende Hydrierperformance (50 °C, 150 bar, pH 11, Katalysatoreinwaage: 0,6 % ( $g_{\text{Kat.}}$   $g_{\text{IMU}}$ ), IMU/DA = 1,3, 480 min<sup>-1</sup>, Reaktionszeit: 24 h).

Man erkennt hier die Tendenz, daß mit niedrigerem Metallgehalt die Katalysatorperformance zurückgeht. Dabei muß man allerdings beachten, daß die Abstände der Metallgehalte unterschiedlich sind. Bei einer linearen Auftragung der Vergleichskriterien gegen den Metallgehalt, wie dies in Abbildung 5-47 dargestellt ist, zeigt sich, daß die Katalysatoraktivität bei dem Katalysator mit 1 % Palladium nur wenig unterhalb der des 5 %-igen Katalysators liegt. Eine weitere Senkung des Metallgehaltes unter 1 % führt zu einer stärkeren Aktivitätsabnahme und sollte deshalb vermieden werden. Dabei ist anzumerken, daß bei einem Pd-Anteil < 1 % eine zunehmende Verfärbung der Reaktionslösung durch Braunprodukte erfolgte. Die verstärkte Braunproduktbildung könnte somit die Aktivität des Katalysators zusätzlich reduziert haben. Im Bereich zwischen 0,1 % Pd / C und 1 % Pd / C wäre eine weitere Katalysatormengenoptimierung nötig, so daß durch eine entsprechende Katalysator-

mehreinwaage ausreichend Adsorptionskapazität für Braunprodukte geschaffen würde. In Anbetracht der Herstellkosten des Katalysators, liegt das Optimum zwischen Katalysatoraktivität und Kosten bei einem Katalysator mit ca. 1 % Palladium. Prinzipiell sollten Katalysatoren mit geringerem Metallgehalt auch bezüglich der Desaktivierung geeigneter sein, da sich das Verhältnis von (katalytisch aktiver) Metalloberfläche zu (passiver) Aktivkohleoberfläche verringert. Dadurch steht prozentual mehr Aktivkohleoberfläche zur Adsorption der Braunprodukte zur Verfügung.

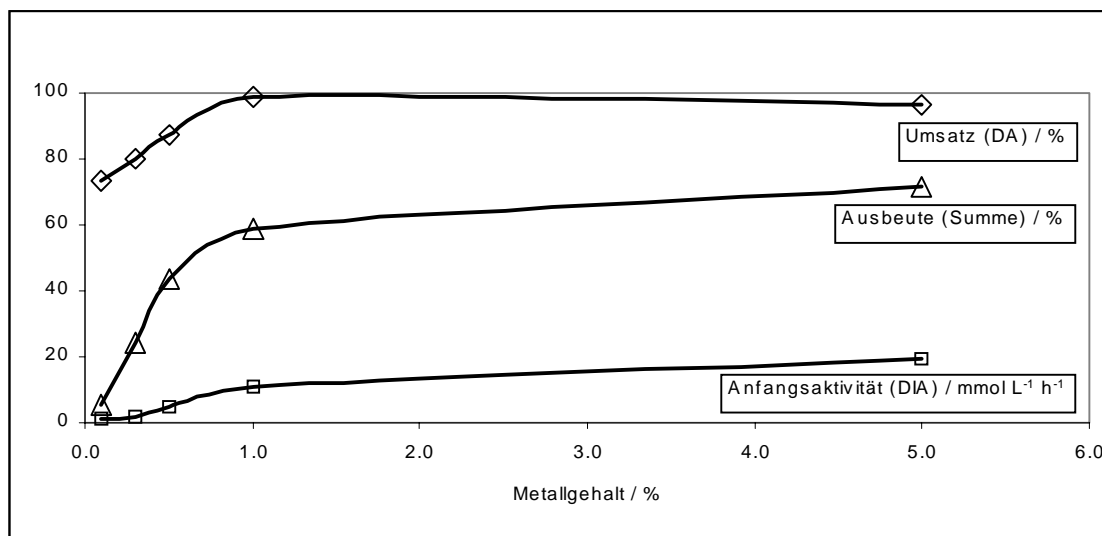


Abb. 5-47: Eine lineare Auftragung des Parameter Umsatz, Ausbeute und Anfangsaktivität gegen den Metallgehalt verdeutlicht die Lage des Optimums zwischen Katalysatorperformance und Herstellkosten (Metallgehalt) des Katalysators.

### 5.12.3 Variation des molaren Eduktverhältnisses

In den in Kapitel 5.4.5 vorgestellten Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß durch die Verwendung des Palladium-Katalysators die Reaktion mit einem molaren Verhältnis nahe 1 wirtschaftlicher durchzuführen ist, da der Aufwand für die Restaminabtrennung unverändert bleibt, die Produktionsleistung jedoch gesteigert wird. Vor diesem Hintergrund sollte für eine exaktere Untersuchung der unterschiedlichen molaren Verhältnisse die n-Dodecylaminkonzentration für den äquimolaren Bereich in feineren Abständen variiert werden. Diese Untersuchung könnte zeigen, bei welchem molaren Verhältnis die Reaktion am ökonomischsten durchzuführen ist. Die Gegenüberstellung der Anfangsaktivität ist in Abbildung 5-48 gezeigt. In Abbildung 5-49 ist der Verlauf des Umsatzes von n-Dodecylamin und Isomaltulose in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses gezeigt.

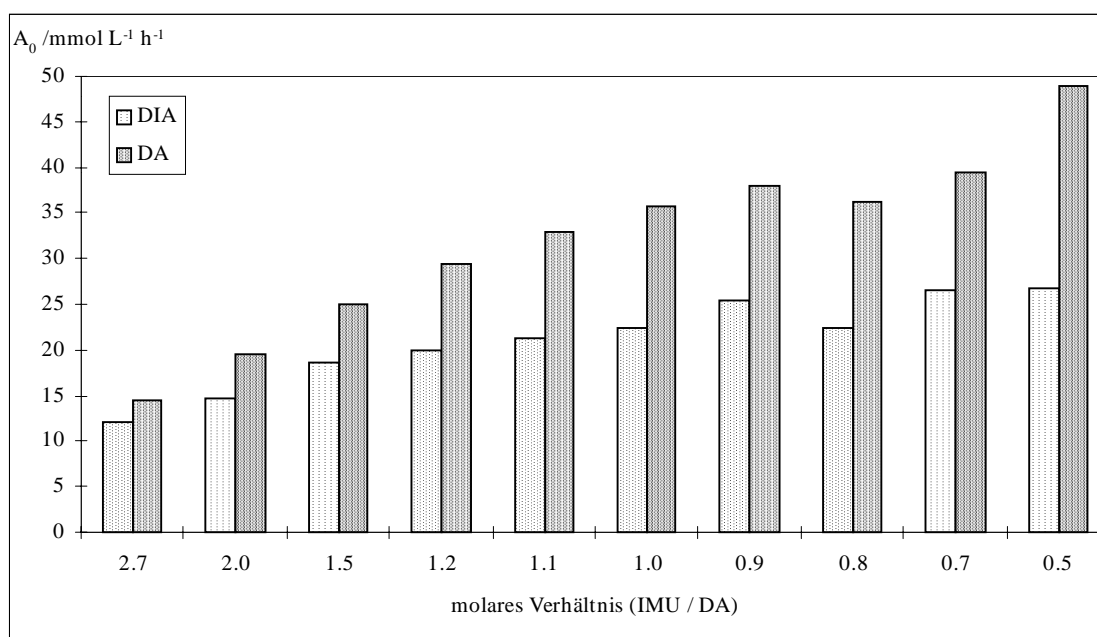


Abb. 5-48: Die Variation des molaren Verhältnisses (IMU / DA) war besonders für den Bereich um 1 interessant. Hier wurden deshalb besonders kleine Intervalle gewählt (150 bar, 50 °C, pH 11 bis 11,5, Kat.: 5 % Pd/C, Typ K-0239, Fa. Heraeus, 0,6 % ( $g_{\text{Kat.}}$   $g_{\text{IMU}}$ ) Pd/C, 480 min<sup>-1</sup>, Reaktionszeit: 24 h).

In Abbildung 5-48 lassen sich zwei Bereiche erkennen. In dem Bereich von 2,7 bis ca. 1,0 steigen die Anfangsaktivitäten bzgl. DIA und DA mit zunehmender DA-Konzentration, d. h. abnehmendem molaren Verhältnis. In dem Bereich zwischen ca. 1,0 und 0,5 bleibt die DIA-Anfangsaktivität nahezu konstant, während die DA-Aktivität weiterhin zunimmt. Aus diesen Ergebnissen wird nochmals ersichtlich, daß ein Überschuß an DA nicht zu einer weiteren Aktivitätserhöhung führt. Die zunehmende Anfangsaktivität des DA deutet hingegen auf eine verstärkte Abreaktion in Nebenprodukte hin (Maillard und alkalischer Zuckerabbau), die analytisch allerdings nicht erfaßt werden können.

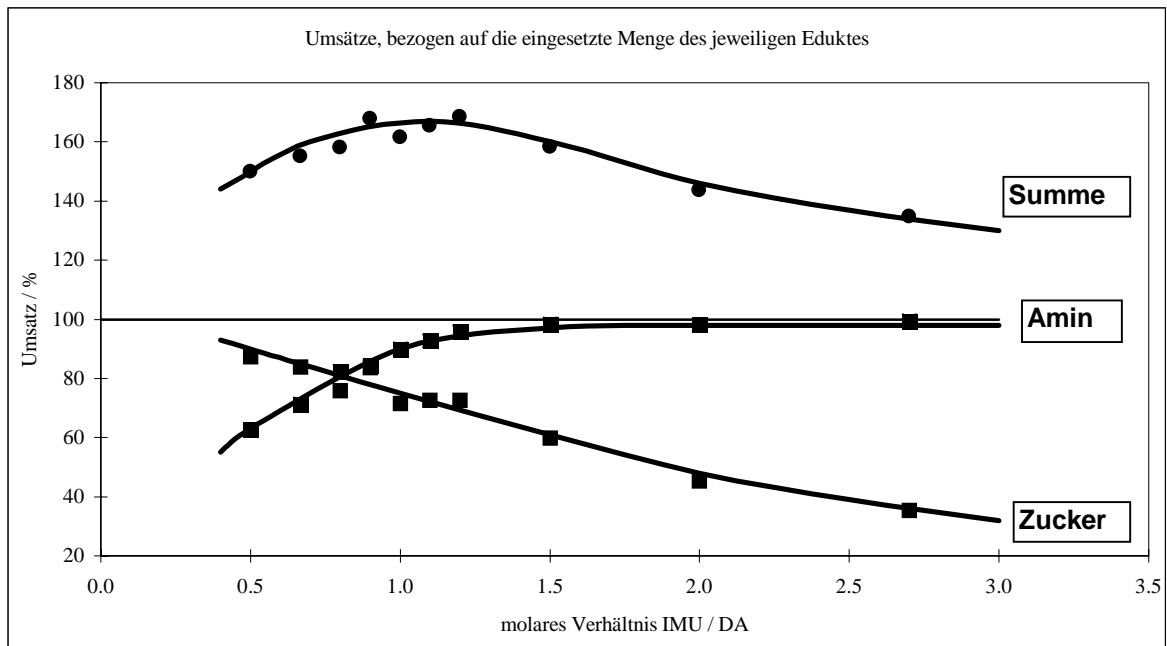


Abb. 5-49: Die Auftragung des produktbezogenen IMU-Umsatzes und des DA-Umsatzes gegen das molare Verhältnis zeigt den maximalen DA-Umsatz schon bei IMU / DA = 1,5. Die Summe der Umsätze spiegelt wider, bei welchem Verhältnis der Anteil der Edukte im Produktgemisch am höchsten ist.

In Abbildung 5-49 wurde der Umsatz sowohl auf die eingesetzte Menge Isomaltulose als auch n-Dodecylamin bezogen in Abhängigkeit des molaren Verhältnisses dargestellt. Hier ist zu erkennen, daß ein fast quantitativer Amin-Umsatz bei einem 50 %-igen Zuckerüberschuß (mol. Verh. 1,5) vorliegt. Der Umsatz des Zuckers nimmt hingegen mit steigendem molaren Verhältnis kontinuierlich ab. Die Addition der beiden Umsatzkurven liefert die in Abb. 5-49 gezeigte Summenkurve, die darstellt wieviel von beiden Edukten umgesetzt wird. Das Maximum dieser Kurve liegt bei einem molaren Verhältnis von 1,2, d. h. hier wird der größtmögliche Teil der Edukte umgesetzt. Eine Optimierung des molaren Verhältnisses kann jedoch nur in Zusammenhang mit der Verfahrenskonzeption und Kostenschätzung präzisiert werden, da je nach Kostenanteil ein etwas höherer Umsatz einer Komponente vorteilhafter ist. Für die technische Durchführung ist vermutlich ein etwas größerer DA-Umsatz von Vorteil, da dann die hohen Energiekosten zur Entfernung des Restamins reduziert werden können. Ein höherer Zucker-Umsatz würde hingegen geringere Kosten durch den Verlust des nicht umgesetzten Zuckers bedeuten. Für weitere Untersuchungen in Labor- und Technikumsreaktoren sollte ein molares Verhältnis (IMU:DA) von 1,2 – 1,4 vorgesehen werden.

#### 5.12.4 Variation des Wasserstoffdruckes

Bei der Druckvariation in der kontinuierlichen Anlage konnte gezeigt werden, daß der Wasserstoffdruck für den Raney-Nickel-Katalysator zwischen 30 und 190 bar und für den Palladium-Katalysator zwischen 70 und 190 bar keinen signifikanten Einfluß auf die reduktive Aminierung besitzt. Mit Hilfe der Batch-Apparatur sollte diese Untersuchung noch einmal verifiziert und dabei untersucht werden, welcher Mindestdruck erforderlich ist, um keinen negativen Einfluß auf den Reaktionsverlauf zu erhalten.

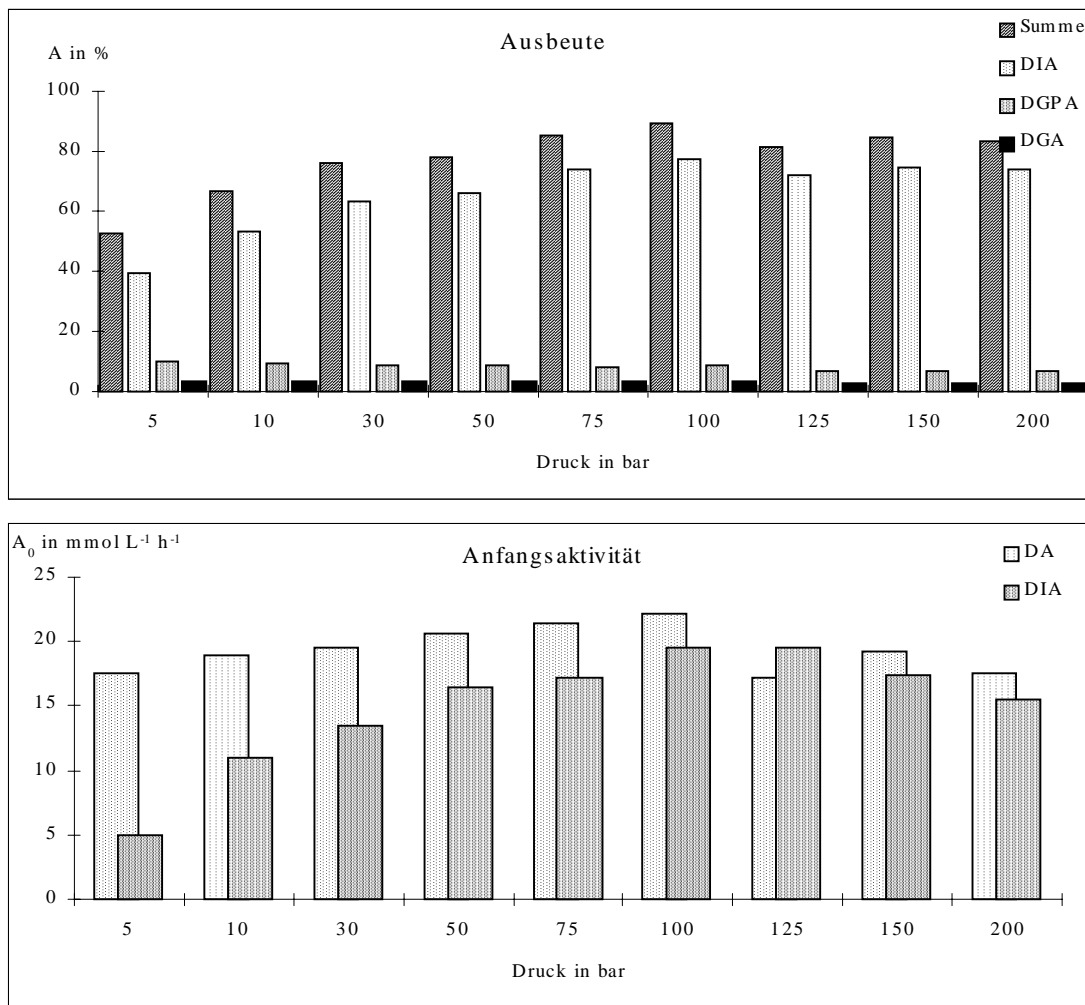


Abb. 5-50: Die Batch-Apparatur bietet die Möglichkeit die reduktive Aminierung auch bei unter 30 bar durchzuführen. Oberhalb von 50 bar besteht kein signifikanten Einfluß auf den Reaktionsverlauf (50 °C, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C, Typ K-0239, Fa. Heraeus, 0,6 % (g<sub>Kat.</sub> g<sub>IMU</sub>) Pd/C, IMU/DA = 1,3, 480 min<sup>-1</sup>, Reaktionszeit: 24 h).

Besonders im Hinblick auf die Investitions- und Betriebsmittelkosten einer technischen Anlage ist dieser Systemparameter von Relevanz, da einerseits die Apparatkosten mit höherem Druck überproportional ansteigen und andererseits bei hohem Druck mehr Wasserstoff im Lösungsmittel gelöst ist und der nicht für die Hydrierung verbraucht

Wasserstoff verworfen wird; eine erneute Komprimierung wäre unwirtschaftlich. Der apparative Aufbau der Batch-Anlage bietet den Vorteil, auch bei niedrigeren Drücken als 30 bar, arbeiten zu können. Die Versuchsreihe wurde deshalb im Bereich von 5 bis 190 bar durchgeführt.

In der Abbildung 5-50 ist die Abhängigkeit der Ausbeute und der Anfangsaktivität von dem Druck dargestellt. Wie in der Abbildung zu erkennen ist, besitzt der Wasserstoffdruck oberhalb von ca. 50 bar keinen signifikanten Einfluß auf die Produktausbeute bei der reduktiven Aminierung. Erst unterhalb dieses Druckes beginnt die Ausbeute des Hauptproduktes DIA abzunehmen, wobei aber selbst bei nur 5 bar noch 39 % DIA entstehen. Die Ausbeute der C9- und C6-Fragmente DGPA und DGA ist hingegen über den gesamten Bereich nahezu konstant. Besonders deutlich macht sich der Einfluß des Druckes auf die Anfangsaktivität bemerkbar. Während die DA-Anfangsaktivität über den gesamten untersuchten Bereich nahezu konstant ist, nimmt die DIA-Anfangsaktivität unterhalb von 50 bar deutlich ab. Da in diesem Bereich die Hydriergeschwindigkeit reaktionsgeschwindigkeitslimitierend wirkt, sollte ein Druck unter 50 bar vermieden werden. Allerdings ist es auch nicht erforderlich wesentlich höhere Drücke zu verwenden, da sich dadurch keine Vorteile für das untersuchte Produktspektrum ergeben. Unter Umständen wäre ein höherer Druck jedoch notwendig, um nicht umgesetzte Isomaltulose vollständig zu hydrieren. Für die Produktqualität ist es wünschenswert, wenn das Produkt stabil ist und sich nicht mehr nachträglich verändert, z. B. verfärbt. Eine Untersuchung der Druckabhängigkeit der Isomaltulosehydrierung wäre sowohl in diesem Zusammenhang als auch für eine entsprechende Kinetik äußerst interessant.

#### **5.12.5 Variation der Temperatur**

In der Batch-Apparatur wurde eine Temperaturvariation bislang nur am Raney-Nickel Katalysator durchgeführt. Die Untersuchungen für den Palladium Katalysator in der kontinuierlichen Apparatur konnten zeigen, daß dieser Katalysator aufgrund seiner höheren Aktivität auch bei höheren Temperaturen verwendet werden kann, ohne eine drastische Selektivitätsverschlechterung in Kauf nehmen zu müssen. In der Batch-Apparatur wurde die Temperaturvariation im Bereich von 50 bis 80 °C durchgeführt,

wobei hier die Hydrierung, wie vorher auch, nach 24 h abgebrochen wurde, obwohl sie teilweise schon deutlich früher beendet war. Dadurch konnte ebenfalls die Produktstabilität unter diesen „strengen“ Bedingungen untersucht werden. Die Reaktionsgeschwindigkeit bei den hohen Temperaturen ist teilweise wesentlich schneller als bei 50 °C. Aus diesem Grund wurden die Anfangsaktivitäten nicht innerhalb der ersten 5 Stunden, sondern innerhalb der ersten Stunde der Reaktion ermittelt und sind nur relativ zueinander, innerhalb dieser Meßreihe vergleichbar. In Abbildung 4-51 sind Aktivität und Selektivität bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt.

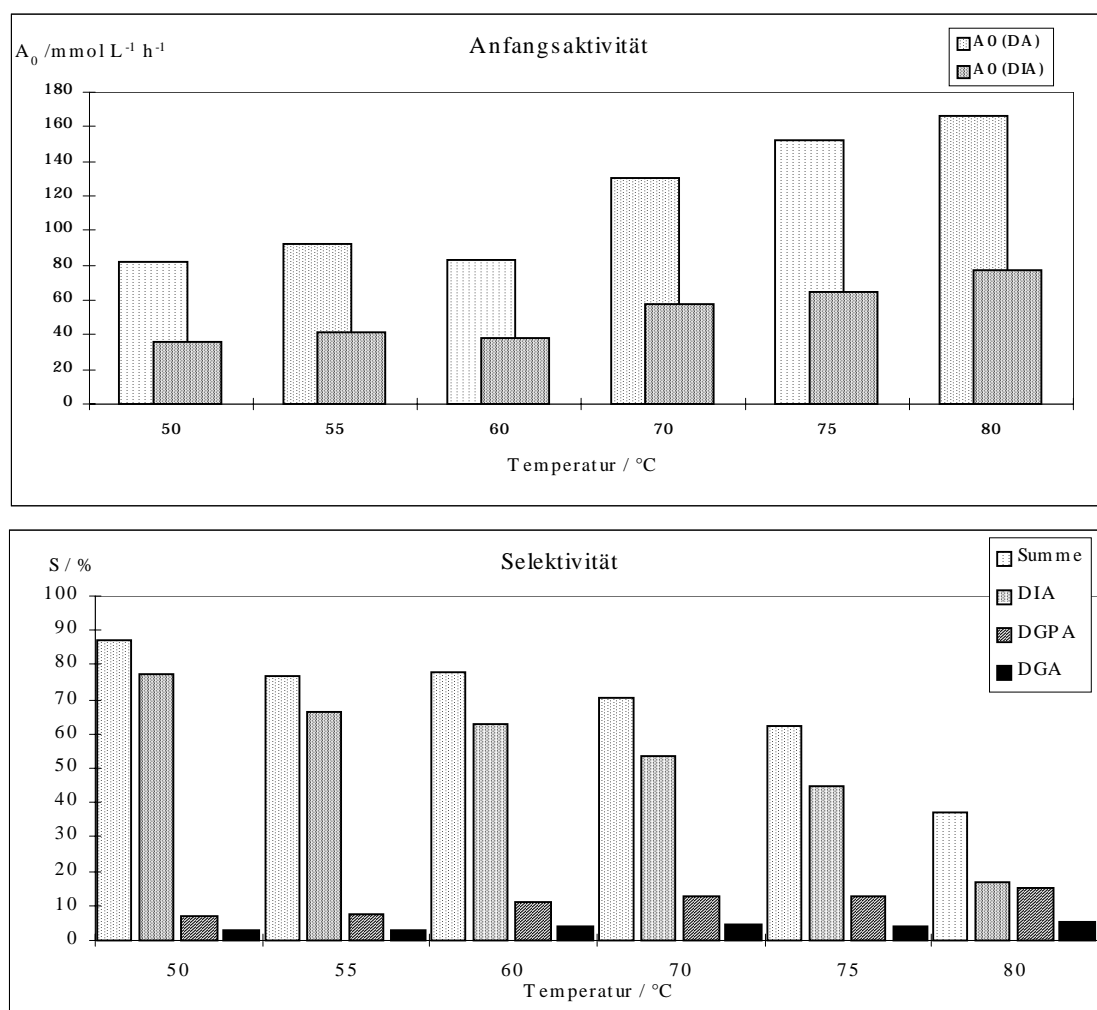


Abb. 4-51: Der Vergleich von Ausbeute und Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen zwischen 50 und 80 °C zeigt die Problematik zwischen steigender Anfangsaktivität (Reaktionsgeschwindigkeit) und abnehmender Selektivität (150 bar, pH 11, Kat.: 5 % Pd/C, Typ K-0239, Fa. Heraeus, 0,6 % (g<sub>Kat.</sub> g<sub>IMU</sub>) Pd/C, IMU/DA = 1,3, 480 min<sup>-1</sup>, Reaktionszeit: 24 h).

Hier wird die Zwickmühlensituation deutlich, die mit zunehmender Temperatur zwar zu größerer Anfangsaktivität, aber auch zu geringerer Selektivität und Ausbeute führt. Allerdings nimmt die Anfangsaktivität mit steigender Temperatur langsamer zu als die



Selektivität abfällt. Hier wird wiederum deutlich, daß die Nebenreaktionen bei hohen Temperaturen stärker beschleunigt werden als die reduktive Aminierung. Eine niedrige Temperatur führt somit zu einer Selektivitätslenkung in Richtung der gewünschten Produkte.

## 6 Zusammenfassung

In vorangegangenen Untersuchungen wurde gezeigt, daß die Hauptproblematik der heterogen katalysierten reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit n-Dodecylamin und Wasserstoff die schnelle Desaktivierung des bisher verwendeten Raney-Nickel-Katalysators ist. Diese Desaktivierung kann auf Produkte der Maillard-Reaktion und des alkalischen Zuckerabbaus zurückgeführt werden, die eine Fouling-Schicht auf der Katalysatoroberfläche ausbilden.

Zur Untersuchung der Reaktion und des Aktivitätsverhaltens der Katalysatoren wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Hydrieranlagen projektiert, aufgebaut und für die Experimente verwendet. Eine diskontinuierliche Hydrieranlage wurde für die schnelle Informationsgewinnung, d. h. zum Prüfen unterschiedlicher Katalysatoren und Reaktionsparameter, eingesetzt. Eine kontinuierliche Hydrieranlage wurde besonders mit Blick auf die Untersuchung des Aktivitätsverhaltens verschiedener Katalysatoren und zur Gewinnung kinetischer Meßwerte als gradientenfreier Rührkesselreaktor aufgebaut. Mit dieser Anlage sollte es auch möglich sein die Experimente über einen längeren Zeitraum ohne ständige Überwachung durchzuführen, so daß ein entsprechendes Automatisierungssystem mit der erforderlichen Meß- und Regeltechnik entwickelt und installiert wurde. Durch entsprechende Vorversuche konnte die gradientenfreie Arbeitsweise und das Verweilzeitverhalten überprüft und ein Test auf Blindreaktionen durchgeführt werden.

Die ersten Untersuchungen in der kontinuierlichen Hydrieranlage wurden mit dem bisher verwendeten Raney-Nickel-Katalysator durchgeführt. Hierbei konnte die Katalysatordesaktivierung erstmals im kontinuierlichen Betrieb über mehrere Tage bestätigt werden. Eine Variation der Reaktionsparameter Wasserstoffdruck und Temperatur zeigte, daß der Wasserstoffdruck im Bereich von 50 bis 200 bar keinen signifikanten Einfluß auf die Reaktion ausübt, die Temperatur hingegen beim Überschreiten einer „kritischen“ Temperatur (90 °C) zu einer drastisch beschleunigten Desaktivierung des Katalysators führt. Weiterhin konnte gezeigt werden, daß die vorgelagerte Durchführung der Osylaminreaktion für das untersuchte Reaktionssystem keinen Vorteil bringt. Ein separater Osylaminreaktor hierfür kann somit entfallen.

Zwei weitere Katalysatoren, die sich während der vorausgegangenen Katalysatorprüfung als dem Standard-Raney-Nickel überlegen herausstellten, wurden daraufhin untersucht. Ein Molybdän-dotierter Raney-Nickel-Katalysator zeigte unter Standardreaktionsbedingungen keine Desaktivierung, sondern eine geringe Aktivitätszunahme innerhalb von 70 Stunden Reaktionszeit. Neben dieser Formierungsphase konnte der Katalysator zudem eine größere Aktivität erreichen und zeigte auch bei 90 °C noch keinen drastischen Aktivitätsverlust. Ein aktivkohleträgerter Palladium-Katalysator zeichnete sich durch eine abermals größere Aktivität aus, die selbst bei 90 °C Reaktionstemperatur noch innerhalb des Versuchszeitraums zunahm. Unter Standardbedingungen ist die Aktivität des Palladium-Katalysators um den Faktor 3 bzgl. des Mo-dotierten und um den Faktor 7 bzgl. des Standard Raney-Nickel-Katalysators größer.

Durch Streß-Tests des Palladium-Katalysators unter verschärften Reaktionsbedingungen wurde die Katalysatorperformance über einen Zeitraum von ca. 3 Wochen beobachtet, wobei die Katalysatoraktivität nach der anfänglichen Formierungsphase um ca. 50 % bzgl. des Hauptproduktes (DIA) abnahm, während sie bzgl. der aminierten Nebenprodukte (DGPA und DGA) konstant blieb. Da auch bei diesem Katalysator eine Desaktivierung durch geeignete Reaktionsbedingungen nicht zu verhindern war, wurden Konzepte zu dessen Regenerierung überlegt. Ein erster Regenerierungsversuch mit reinem Lösungsmittel zum Lösen der den Katalysator verklebenden Braunprodukte brachte keinen nennenswerten Erfolg, wohingegen die Regenerierung mit einem anderen Lösungsmittel auch bei wiederholten Desaktivierungs-Reaktivierungs-Zyklen erfolgversprechend ist<sup>2</sup>.

BET-Untersuchungen des frischen und des desaktivierten Katalysators konnten bestätigen, daß der Katalysator durch Ablagerungen auf der Oberfläche (Fouling) desaktiviert wird, die zu einer Verkleinerung der Oberfläche um über 90 % führten.

Ziel der kinetischen Messungen in der kontinuierlichen Hydrieranlage war die mathematische Modellierung des Reaktionsverlaufes. Aufgrund der überaus komplexen Reaktionsmöglichkeiten und -wege (vgl. Kapitel 3.4), wurde ein vereinfachtes

---

<sup>2</sup> Das Lösungsmittel wird aus patentrechtlichen Gründen nicht näher beschrieben.

Reaktionsschema entwickelt, welches die wichtigsten aminierten Produkte (DIA, DGPA, DGA) und die wichtigsten nicht-aminieren Produkte (Isomalt, Maillard-Produkte) mit ihren Reaktionswegen beschreibt. Auf Basis dieses Reaktionsschemas wurde ein mathematisches Gleichungssystem aufgestellt und numerisch gelöst, wobei sich eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab.

Für die technische Realisierung dieses Verfahrens ist ein Verfahrensflißbild mit Eduktvorbereitung, Produktaufarbeitung und Stoffrückführungen zu erstellen. Zur Bewertung dieses Verfahrens wurde auf Basis einer Stoffstrombilanz eine erste Kostenschätzung durchgeführt, mit der die Sensitivität einzelner Komponenten untersucht werden konnte. Den dominierenden Teil der Produktkosten nehmen hierbei die Rohstoffkosten mit ca. 80 % ein.

In der diskontinuierlichen Apparatur wurden anschließend noch weitere Untersuchungen zur Katalysator- und Reaktionsparameteroptimierung durchgeführt. Hierzu wurden zahlreiche weitere Palladium-Katalysatoren miteinander verglichen, wovon jedoch keiner signifikante Aktivitätsvorteile während dieser Kurztests aufweisen konnte. Eine Variation des Edelmetallgehaltes, der bislang 5 % ( $\text{g}_{\text{Metall}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) betrug, zeigte ein Optimum zwischen Katalysatorkosten und Hydrieraktivität bei ca. 1 % ( $\text{g}_{\text{Metall}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) Palladium, wodurch die Katalysatorherstellkosten reduziert werden können. Eine Variation des Wasserstoffdruckes zwischen 5 und 200 bar konnte bestätigen, daß ein Mindestdruck von ca. 50 bar erforderlich ist, um keine Einbußen bei der Hydrierleistung hinzunehmen. Durch die Variation des molaren Eduktverhältnisses (IMU / DA) wurde gezeigt, daß mit dem aktiveren Pd-Katalysator schon bei einem Verhältnis von 1,5 die Aminkomponente nahezu quantitativ umgesetzt wird, während früher ein Verhältnis von ca. 3 benötigt wurde.

## 7 Ausblick

Das Gesamtziel ist die technische Realisierung eines Verfahrens zur reduktiven Aminierung von Isomaltulose mit Fettaminen zur Herstellung von biologisch abbaubaren Substanzen mit Tensidwirkung. Die bisher durchgeführten Untersuchungen konnten im Hinblick auf das Gesamtziel bereits einige essentielle Ergebnisse liefern (aktiverer Katalysator, beherrschbares Desaktivierungsverhalten, Verfahrenskonzept, Aufarbeitung, Kostenschätzung), so daß die ersten Hürden für ein neues Verfahren zur reduktiven Aminierung genommen sind. Die Ausarbeitung chemischer Verfahren ist jedoch ein sehr komplexer Arbeitsprozeß. Für die weitere Entwicklung bis hin zur technischen Realisierung sind deshalb noch zahlreiche Fragen zu klären und Probleme zu lösen. Die nächsten Arbeiten, die zum Erreichen des Gesamtzieles notwendig sind, lassen sich in zwei Gruppen unterteilen:

### 1. Grundlagenarbeiten

Das Katalysatorscreening hat gezeigt, daß die auf Aktivkohle geträgerten Palladium-Katalysatoren am besten für die reduktive Aminierung von Isomaltulose geeignet sind. Für den technischen Einsatz dieses Katalysators, ist allerdings noch eine Feinabstimmung der Textur, insbesondere bzgl. Metallgehalt, Katalysatorträger, Trägerbasizität und -Porosität vorzunehmen. Ein wichtiger Schritt hierbei ist die Abwägung der Vor- und Nachteile von Pd-Suspensions- und Pd-Festbett-Katalysatoren. Festbett-Katalysatoren haben besonders mit Bezug auf Abrasion, Abtrennbarkeit vom Reaktionsmedium und einer kontinuierlichen Fahrweise einen deutlichen Vorteil gegenüber Suspensionskatalysatoren. In diesem Zusammenhang müssen ausführliche makro- und mikrokinetische Untersuchungen durchgeführt werden, um die optimale Textur des Trägerkatalysators zu ermitteln. Die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion hängt neben der Oberflächenreaktion auch von den Stofftransportvorgängen ab. Durch Variation der Katalysatorgröße, -form, -herstellung (Katalysatorträger, Porenstruktur, Verteilung der Aktivkomponente etc.) und der effektiven Diffusionskoeffizienten (variierbar über Rührgeschwindigkeit, Temperatur u. a.) kann das Ausmaß der Stofftransportlimitierung (Katalysatorwirkungsgrad) abgeschätzt werden.

Mit Bezug auf die Katalysatorkosten ist besonders eine Optimierung des Metallgehalts sowie des Pd-Verlustes während des Betriebs des Katalysators von Bedeutung. Bisher wurden für den Labormaßstab übliche Metallanteile zwischen 1 und 5 Massen-% Palladium untersucht, während in der Technik Anteile zwischen 0,1 und 1 Massen-% üblich sind. Für jeden industriellen Katalysator gibt es eine optimale Aktivkomponentenkonzentration und -verteilung, einen optimalen Pellet- oder Korndurchmesser und einen optimalen Bereich für die Reaktionstemperatur. Unter Berücksichtigung der mechanischen Festigkeit des Katalysators sollte bei diesen Untersuchungen die optimale Katalysatortextur ermittelt werden, deren Performance anschließend auch in dem aufzubauenden Versuchsautoklaven getestet werden kann.

Nachdem die optimale Textur des Katalysators ermittelt worden ist, kann eine weitere Optimierung der Reaktionsbedingungen bzgl. Aktivität, Selektivität und Standzeit erfolgen. Diese charakteristischen Beurteilungsgrößen des Katalysators werden wie die vorhergehenden Untersuchungen gezeigt haben maßgeblich durch die deaktivierende Wirkung der Braunprodukte bestimmt, deren Bildungsgeschwindigkeit wiederum stark von den Reaktionsbedingungen abhängig ist. Besonders zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die Reaktionsparameter pH-Wert, Temperatur, Eduktkonzentrationen, Katalysatormenge, Verweilzeit und Wasserstoffdruck. Hier gilt es, ein Optimum zwischen Katalysatorstandzeit und Wirtschaftlichkeit des Gesamtverfahrens zu ermitteln.

Im nächsten Schritt sollte die Übertragbarkeit der optimierten Reaktionsbedingungen auf die reduktive Aminierung von Isomaltulose mit aus technischer Sicht interessanten Fettamingemischen (Ersatz des Modellamins n-Dodecylamin durch sog. Fettamine: C<sub>12</sub>-Schnitt und C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>-Schnitt) untersucht werden. Hierfür ist es auch erforderlich die vorhandene Analytik (RP-HPLC) an das neue Produktgemisch anzupassen (Säulenmaterial, Eluentzusammensetzung, Temperatur) und ausreichende Mengen des Produktgemisches für erste vergleichende anwendungstechnische Tests herzustellen.

## **2. Arbeiten bzgl. der Erstellung der Planungsunterlagen für eine Pilot-Anlage und der Machbarkeitsstudie**

Ausgehend von dem erarbeiteten Verfahrenskonzept sollten nun durch Labor- und Technikumsarbeiten die Unterlagen für die Errichtung einer vollautomatisierten integrierten Pilotanlage (Eduktvorbereitung, Reaktion und Aufarbeitung mit allen Rückführungen) erarbeitet werden. Hierzu müßten u. a. folgende Arbeiten durchgeführt werden:

- Aufbau und Betrieb eines Technikumsautoklaven (Studium der Scale-up Problematik, Standzeittest des Katalysators, insbesondere im Hinblick auf die Pd-Verluste, Optimierung des Eduktverhältnisses, Herstellung repräsentativer Produktmengen, Einfluß der Eduktqualität auf die Reaktion u. a.).
- Studium der Phasentrennproblematik (Schaumproblematik) in den einzelnen Units (Reaktor sowie Aufarbeitung). Schaumprobleme sind mit einem extrem hohen technischen Übertragungsrisiko verbunden, so daß durch diese Untersuchungen auch die Entscheidung Batch- oder Kontianlage für eine spätere technische Produktion erheblich beeinflußt wird. Der Einfluß der gegebenenfalls einzusetzenden Hilfsstoffe (Antischaummittel) auf die Produktqualität und die Reaktion sind zu prüfen.

Diese Arbeiten würden der Absicherung bereits gewonnener Informationen und der Prüfung des Verfahrenskonzeptes dienen. Insbesondere könnte die Übertragbarkeit des Konzeptes auf eine großtechnische Anlage (mehrere tausend jato) verifiziert werden und ein sicheres Up-scaling des Verfahrens ermöglichen (Kalkulation von Scale-up Faktoren). In der späteren Pilotanlage müßten die Aufarbeitung im kontinuierlichen Gesamtprozeß sowie die damit verbundenen Einflüsse von Rückführungen (Anreicherung von Nebenprodukten, die im Labormaßstab nicht von Bedeutung sind) auf die Reaktion, untersucht werden. Parallel zu den Experimenten könnten die einzelnen Verfahrenunits sowie das Gesamtverfahren mit Softwarehilfe simuliert werden, so daß die Scale-up-Sicherheit weiter vergrößert würde. Die höheren Produktionsmengen (100 bis 1000 g pro Ansatz / h) würden darüber hinaus zum erstenmal die Durchführung ausführlicher anwendungstechnischer Tests oder die Belieferung von Kunden ermöglichen.

Neben der Erstellung dieser Planungsunterlagen könnte eine Feasibility-Study (Machbarkeitsstudie) erstellt werden, aus der die folgenden Punkte hervorgehen:

- Verfahrensfließbild mit Mengen- und Energiebilanz auf der Basis des Standes des Wissens (Verfahrenssimulation und Teiloptimierung),
- Abschätzung des technischen Risikos (Standzeit des Katalysators, Beherrschung von zum Schäumen neigenden Systemen u. a.),
- Schätzung der Herstellkosten und der Investition,
- Kosten / Mengen-Szenario (Anlagenkapazität, Marktpotential, Renditevorhersagen).



## 8 Anhang

### 8.1 Abkürzungsverzeichnis

#### • Allgemeine Abkürzungen und Formelsymbole

$\Sigma A_P$	Gesamtproduktausbeute (DIA, DGPA,DGA)	$\text{mol mol}^{-1}$
$A_A$	Ausbeute der Komponente A	$\text{mol mol}^{-1}$
$A_O$	Absolute Anfangsaktivität	$\text{mol h}^{-1}$
$\Delta A_{25-70}$	Relativer Aktivitätsverlust	%
$c_A$	Konzentration der Komponente A	$\text{mol L}^{-1}$
$c_{A,0}$	Konzentration der Komponente A zur Zeit $t = 0$	$\text{mol L}^{-1}$
$f_K$	Kapazitätsfaktor	
$f_M$	Materialfaktor	
$f_T$	Temperaturfaktor	
$f_P$	Druckfaktor	
$F$	Peakfläche	$\text{mV mV}^{-1} \text{min}^{-1}$
$\bar{F}$	Mittelwert der Peakfläche	$\text{mV mV}^{-1} \text{min}^{-1}$
$F_i$	Fläche zur Zeit i	
$F_{\text{Substanz}}$	Querschnittsfläche eines Moleküls	$\text{m}^2$
$I$	Investitionssumme	Mio. DM
$i/i_0$	auf das Vergleichsjahr, für das $P_K$ ermittelt wurde, bezogener Preisindex	
ID	innerer Durchmesser	m
jato	Jahrestonnen	t / a
$K$	Gleichgewichtskonstante	
$k_i$	Geschwindigkeitskonstante der Reaktion i	$\text{s}^{-1}$ od. $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$
Kat	Katalysator	
$K_U$	durchschnittl. Kostenanteil pro Unit (ohne Pumpen), 110 DM / (t a Unit)	
LBAE	Lobry de Bruyn-Alberda van Eckenstein	
M	Metall	
$M_{\text{Substanz}}$	Molmasse der Substanz	$\text{g mol}^{-1}$
$m_{\text{ads}}$	relative adsorbierte Substanzmasse	$\text{g}_{\text{Substanz}} \text{g}_{\text{Kat}}^{-1}$

$m_{Kat}$	Katalysatormasse	g
$N_A$	Avogadro-Konstante	
$n$	Anzahl (der Apparate)	
$n_A$	Stoffmenge der Komponente A	mol
$\nu_A$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente A	
$O_{spez}$	spezifische Oberfläche des Katalysators	$\text{m}^2 \text{g}_{Kat}^{-1}$
$\theta$	Bedeckungsgrad in Prozent	% ( $\text{m}^2 / \text{m}^2$ )
$P$	Produktionsleistung	t / a
Ph-	Phenylrest	
pH <sub>0</sub>	pH-Wert bei Hydrierbeginn	
$P_K$	durchschn. Kostenanteil des Einzelapp. (ohne Pumpen)	Mio. DM
R-	Allgemeiner Substituent	
$R$	Kapitalrückfluß-Quotient	
$r_A$	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente A	$\text{mol h}^{-1}$
$r_{V,A}$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente A	$\text{mol L}^{-1} \text{h}^{-1}$
$r_{m,A}$	katalysatormassenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente A	$\text{mol h}^{-1} \text{g}_{Kat}^{-1}$
$S$	Stichprobenstandardabweichung	
$S_A$	Selektivität der Komponente A	$\text{mol mol}^{-1}$
$T$	Temperatur	°C oder K
$t$	Zeit	s
$t_0$	Totzeit	min
$\tau$	mittlere Verweilzeit	min
$\Delta U_A$	Differenz zw. Umsatz (DA) und Ausbeute (Produkte)	$\text{mol mol}^{-1}$
$U_A$	Umsatz der Komponente A	$\text{mol mol}^{-1}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{L min}^{-1}$
$V_R$	Reaktorvolumen	mL
VWZ	Mittlere Verweilzeit	min
$w$	Massenprozent	% ( $\text{g g}^{-1}$ )
$\Delta x_j$	Quotient der Konzentration j	
$\Delta x$	Meßfehler	

• Chemische Substanzen

Abkürzung	Strukturformel	Namen bzw. Bedeutung der Abkürzung
DA	$C_{12}H_{25}NH_2$	n-Dodecylamin
DGA		1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-D-sorbit N-n-Dodecyl-glucamin-1
DGly-1		1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-(D, L)-glycerin 3-N-n-Dodecylamino-1,2-propandiol N-n-Dodecyl-glycerin-1

Abkürzung	Strukturformel	Namen bzw. Bedeutung der Abkürzung
DGly-2		2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-glycerin 2-N-n-Dodecylamino-1,3-propandiol N-n-Dodecyl-glycerin-2
DGPA		1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-3-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-glycerin
DIA		Sammelbezeichnung für Dodecylisomaltamin-1 und Dodecylisomaltamin-2 Isomere
DIA-1		1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-sorbit und -mannit N-n-Dodecyl-isomaltamin-1
DIA-2		2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-sorbit und -mannit N-n-Dodecyl-isomaltamin-2
DIA-3		3-N-n-Dodecylamino-3-desoxy-6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-hexitol N-n-Dodecyl-isomaltamin-3
DIA <sub>M</sub> -1		1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-mannit
DIA <sub>M</sub> -2		2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-mannit
DIA <sub>S</sub> -1		1-N-n-Dodecylamino-1-desoxy-6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-sorbit
DIA <sub>S</sub> -2		2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-sorbit

DMSO	MeSO <sub>2</sub> Me	Dimethylsulfoxid
ED		Endiolat-Anion der Isomaltulose
GGLA		3-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd
GLU		Glucose
IM		Isomalt (Dodecylamino-2-desoxy-6-O-(α-D-glucopyranosyl)-D-mannit und 2-N-n-Dodecylamino-2-desoxy-6-O-(α-D-glucopyranosyl)-D-sorbit)
IMO		6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-glucopyranose Isomaltose
IMU		6-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-fructofuranose Isomaltulose (Palatinose®)
OSY1		Glykosylamin-Produkt der Isomaltose
OSY2		Glykosylamin-Produkt des 3-O-(α-D-Glucopyranosyl)-D-glycerinaldehyd (GGLA)
OSY3		Glykosylamin-Produkt der Glucose

## 8.2 Analytik

### 8.2.1 HPLC

#### • Komponenten

Die HPLC-Anlage baut sich aus den in Tabelle 8-1 zusammengefaßten Einzelkomponenten auf. Die Temperierung der Säule und des Refraktometers (40 °C) erfolgte mit Hilfe zweier Umlaufthermostate (Julabo HC 5).

Tab. 8-1: Komponenten der HPLC-Anlage sowie deren Hersteller.

Komponente	Hersteller
Doppelkolbenpumpe 364.00	Knauer GmbH, Berlin
Autosampler Basic Marathon	Spark Holland B.V., Emmen (NL)
Zorbax SB C18 Säule, Länge 250 mm, ID 4,6 mm	Axel Semrau GmbH, Sprockhövel (Herst.: Rockland Technologies Inc.)
Refraktometer 90.54	Knauer GmbH, Berlin
ValueChrom Chromatographie Software Version 4.0 mit Interface	Bio Rad, München

#### • Eluent

Für den Phosphatpuffer werden 6,66 g Kaliumdihydrogenphosphat in 1 L bidest. Wasser unter Rühren gelöst. Diese Lösung wird mit 7 mL Triethylamin versetzt und mit Phosphorsäure auf pH 3 eingestellt. Der Phosphatpuffer wird mit 800 mL Acetonitril und 200 mL Methanol vermischt und anschließend im Ultraschallbad entgast.

#### • Probenvorbereitung

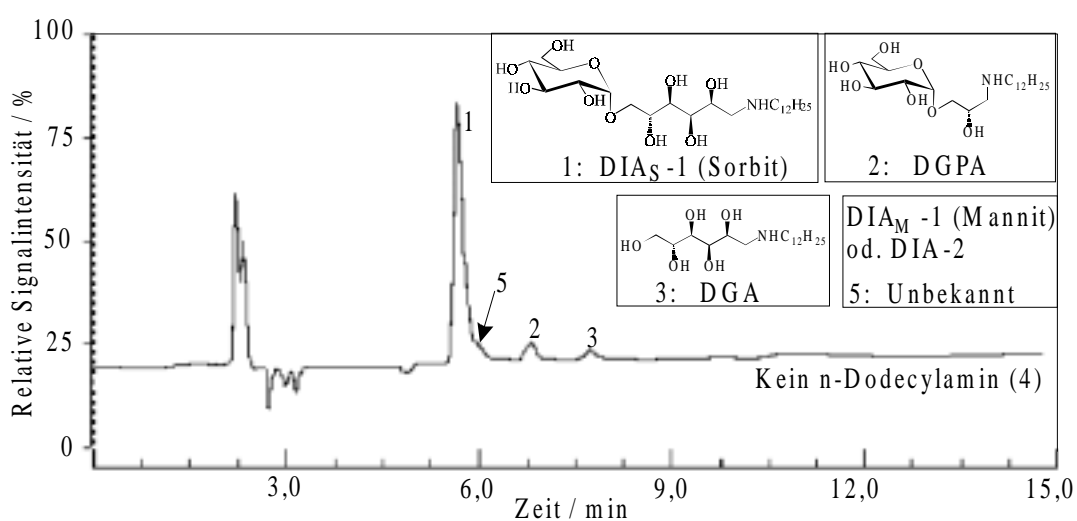
Die über die Dosierventile entnommenen Proben werden membranfiltriert (Typ HVLP 01300, Fa. Millipore), um evtl. mitausgetretene Katalysatorpartikel abzutrennen. Anschließend wird mit dem Eluenten entsprechend den Erfordernissen verdünnt (1/10 bis 1/100) und mittels HPLC analysiert. Falls die HPLC-Analyse nicht sofort erfolgen konnte, wurden die verdünnten Proben im Kühlschrank aufbewahrt.

### • Kalibrierung

Die Kalibrierung der HPLC erfolgte in regelmäßigen Abständen. Dabei zeigte sich, daß die HPLC stabil ist, d. h. die Kalibrierungen weichen in der Regel nur geringfügig voneinander ab. Trotzdem erscheint eine Überprüfung der Kalibrierfunktion sehr sinnvoll, da sie ein Höchstmaß an Sicherheit gibt. Der lineare Bereich der Kalibrierung liegt meist im Bereich von 0,08 - 1,2 mg / mL. Für eine exaktere Bestimmung geringerer Konzentrationen wurde für die Analyten meist eine zweite Kalibrierung im Bereich von etwa 0,03 bis 0,1 mg / mL durchgeführt (Bestimmungsgrenze liegt bei ca. 0,03 mg / mL).

#### N-n-Dodecylisomaltamin-1 (Sorbit-Epimer DIA<sub>S</sub>-1):

Der Standard zur Kalibrierung von DIA<sub>S</sub>-1 wurde von der Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt, zur Verfügung gestellt (Produktmuster 96 / G48). Er wurde durch reduktive Aminierung von Isomaltose mit einem Raney-Nickel-Katalysator gewonnen. Allerdings hat sich gezeigt, daß die Synthese eines hochreinen DIA<sub>S</sub>-1-Standards nicht möglich ist. Aufgrund der vielfältigen Nebenreaktionsmöglichkeiten entstehen immer auch die Fragmente DGPA und DGA (neben dem unbekannten Produkt Nummer 5), wie dies in Abbildung 8-1 zu sehen ist. Auch die Zucker und Zuckeralkohole konnten nicht komplett aus dem Produkt entfernt werden, wie eine entsprechende Analyse gezeigt hat (Tabelle 8-2). Durch die exakte Analyse der Zusammensetzung des DIA<sub>S</sub>-1-Standards konnten die Verunreinigungen durch DGPA, DGA, Zucker und Zuckeralkohole jedoch zuverlässig bei der Kalibrierung berücksichtigt werden, indem das als Reinsubstanz vorliegende DGA und DA nach deren Kalibrierung, das partiell kalibrierte DGPA nach zweifacher iterativer Anpassung, „herausgerechnet“ wurden. Der DIA<sub>S</sub>-1-Standard besitzt eine Reinheit von 81,3 Gew.-% (5,8 Gew.-% DGPA, 2,8 Gew.-% DGA und 10,1 Gew.-% Zucker und Zuckeralkohole).

Abb. 8-1: Chromatogramm des DIA<sub>S</sub>-1-Standards (Konzentration: 1,2 mg/mL).Tab. 8-2: Analyse des DIA<sub>S</sub>-1-Standards auf Zucker und Zuckeralkohole.

Substanz	Angabe in g / 100 g DIA <sub>S</sub> -1-Standard
GPS	3,8
GPM	5,8
Mannit	0,1
Sorbit	0,3
Isomaltose	0,1
Trehalulose	< 0,1
Glucose	< 0,1
Fructose	0
Isomaltulose	0
Summe (ohne Trehalulose und Glucose)	10,1

Zur Kalibrierung wurden 1,6 g des Standards in 100 mL Eluent gelöst. Daraus wurde mit dem Eluent eine Verdünnungsreihe für den Konzentrationsbereich von 0,03 - 1,4 mg / mL erstellt (mindestens 10 Konzentrationen). Die Proben wurden fünfmal gemessen und die Peakflächen gemittelt. Tabelle 8-3 faßt die berechneten Kalibrierfunktionen zusammen.

Tab. 8-3: DIA<sub>S</sub>-1 Kalibrierfunktionen.

$c / \text{mg mL}^{-1} = m * F + b$			
<b>DIA<sub>S</sub>-1</b>	$m * 10^8 /$ $\text{mg mL}^{-1} \text{FE}^{-1}$	$b /$ $\text{mg mL}^{-1}$	Korrelations- koeffizient
April 97	4,90646	0,008058	0,9996
Juni 97	5,44847	0,003413	0,9991
August 97	5,43116	0,011283	0,9991
Oktober 97	5,71963	0,016100	0,9980
November 97	4,92398	-0,003627	0,9930
Januar 98	5,14865	0,006128	0,9998
August 98	5,23316	0,002595	0,9991
Januar 99	5,22829	-0,005877	0,9998

F = Peakfläche; FE = Peakflächeneinheit

N-n-Dodecylglucamin-1 (DGA):

Der DGA-Standard konnte sehr sauber durch reduktive Aminierung von Glucose gewonnen werden. Zur Kalibrierung von DGA wurden 1 g des Standards in 100 mL Eluent gelöst. Daraus wurde mit Eluent eine Verdünnungsreihe für den Konzentrationsbereich von 0,03 - 1 mg / mL erstellt (mindestens 10 Konzentrationen). Die Proben wurden je fünfmal gemessen und die ermittelten Peakflächen gemittelt. Tabelle 8-4 faßt die ermittelten Kalibrierfunktionen zusammen.

Tab. 8-4: DGA Kalibrierfunktionen.

$c / \text{mg mL}^{-1} = m * F + b$			
<b>DGA</b> 0,03 - 1 mg mL <sup>-1</sup>	$m * 10^8 /$ $\text{mg mL}^{-1} \text{FE}^{-1}$	$b /$ $\text{mg mL}^{-1}$	Korrelations- koeffizient
April 97: bis 0,1 mg mL <sup>-1</sup>	7,57665	0,014391	0,988
0,1 - 1 mg mL <sup>-1</sup>	4,95469	-0,044913	0,969
Juni 97: bis 0,1 mg mL <sup>-1</sup>	4,40329	0,002739	0,9986
0,1 - 1 mg mL <sup>-1</sup>	4,36482	-0,011551	0,9998
August 97	4,02561	-0,001665	0,9998
Oktober 97	5,21348	0,011030	0,9971
Nov. 97: bis 0,1 mg mL <sup>-1</sup>	4,15083	0,001474	0,9937
0,1 - 1 mg mL <sup>-1</sup>	3,95869	0,011403	0,9989
Jan. 98: bis 0,1 mg mL <sup>-1</sup>	4,27400	0,002186	0,9982
0,1 - 1 mg mL <sup>-1</sup>	3,96000	0,029745	0,9964
August 98	3,69579	0,009537	0,9998
Januar 99	4,37046	-0,000969	0,9999

F = Peakfläche; FE = Peakflächeneinheit



N-n-Dodecylamino-1-desoxy-3-O-( $\alpha$ -D-glucopyranosyl)-D-glycerin (DGPA):

Die Kalibrierung von DGPA erfolgte, wie in Abschnitt 4.2.3 beschrieben, auf Basis der Detektorcharakteristik durch lineare Interpolation von Steigung und Achsenabschnitt der Kalibriergeraden von DIA<sub>S</sub>-1 und DGA (Abbildung 8-2). Tabelle 8-5 faßt die ermittelten Kalibrierfunktionen zusammen.

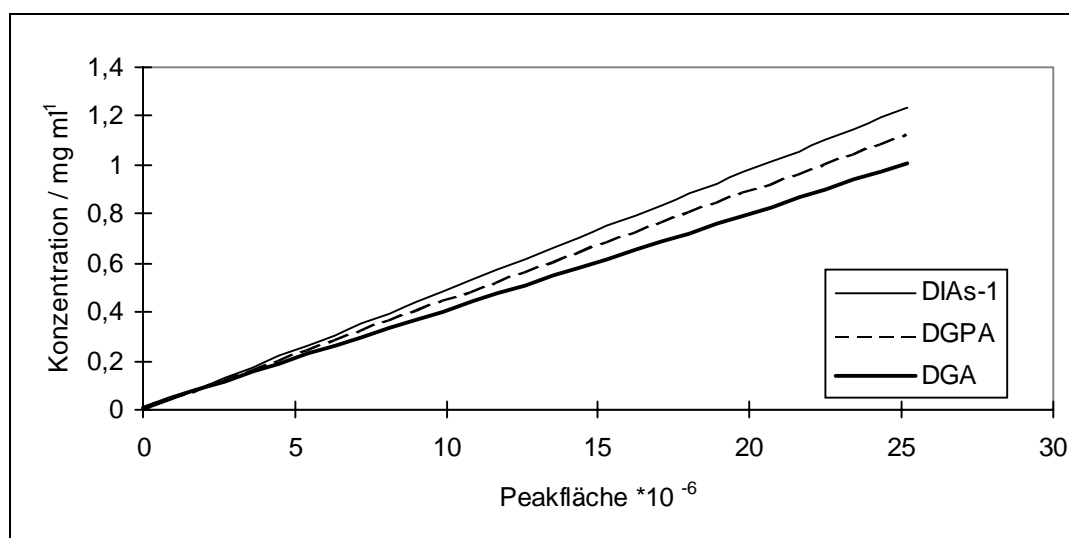


Abb. 8-2: Kalibrierung von DGPA durch lineare Interpolation.

Tab. 8-5: DGPA Kalibrierfunktionen.

$c / \text{mg mL}^{-1} = m * F + b$		
<b>DGPA</b> 0,03 - 1 mg mL <sup>-1</sup>	$m * 10^8 /$ mg mL <sup>-1</sup> FE <sup>-1</sup>	$b /$ mg mL <sup>-1</sup>
April 97: bis 0,1 mg mL <sup>-1</sup>	5,03681	0,011928
0,1 - 1 mg mL <sup>-1</sup>	6,56628	-0,022675
Juni 97: bis 0,1 mg mL <sup>-1</sup>	4,95229	-0,003009
0,1 - 1 mg mL <sup>-1</sup>	4,92985	0,005244
August 97	4,75227	0,003965
Oktober 97	5,54354	0,013478
November 97	4,46348	0,005065
Januar 98	4,62056	0,009033
August 98	4,44536	0,006698
Januar 99	4,91278	-0,002081

F = Peakfläche; FE = Peakflächeneinheit

n-Dodecylamin:

Zur Kalibrierung mit n-Dodecylamin wurden 1,4 g der Substanz in 100 mL Eluent gelöst. Daraus wurde mit Eluent eine Verdünnungsreihe für den Konzentrationsbereich von 0,042 - 1,4 mg mL<sup>-1</sup> erstellt (mindestens 10 Konzentrationen). Die Proben wurden je fünfmal gemessen und die ermittelten Peakflächen gemittelt. In Tabelle 8-6 sind die in dieser Arbeit verwendeten Kalibrierfunktionen für DA zusammengefaßt.

Tab. 8-6: DA Kalibrierfunktionen.

$c / \text{mg mL}^{-1} = m * F + b$			
<b>DA</b> 0,042 - 1,4 mg mL <sup>-1</sup>	$m * 10^8 /$ mg mL <sup>-1</sup> PFE <sup>-1</sup>	$b /$ mg mL <sup>-1</sup>	Korrelations- koeffizient
April 97	4,25636	0,009173	0,9992
Juni 97	4,64378	0,015989	0,9996
August 97	5,11582	-0,026989	0,9997
Oktober 97	5,97565	0,023323	0,9979
November 97	4,53680	0,023133	0,9974
Januar 98	4,50483	0,010209	0,9998
August 98	4,12847	0,003984	0,9996
Januar 99	4,70701	-0,009208	0,9997

F = Peakfläche; FE = Peakflächeneinheit

Aminierte C<sub>3</sub>-Fragmente (DGly-1 und DGly-2):

Es wurde mehrfach der Versuch unternommen, sowohl Dihydroxyaceton als auch Glycerinaldehyd reduktiv mit n-Dodecylamin zu aminieren (Variante mit Natriumcyanoborhydrid). Dies gelang jedoch nicht mit der gewünschten Produktreinheit, so daß auch für diese beiden Fragmente eine partielle Kalibrierung gemäß DGPA durchgeführt wurde, um die gelegentlich auftretenden C<sub>3</sub>-Fragmente auch quantitativ bestimmen zu können:

$c / \text{mg mL}^{-1} = m * F + b$	$m * 10^8 /$ mg mL <sup>-1</sup> FE <sup>-1</sup>	$b /$ mg mL <sup>-1</sup>
Gemittelte Werte	3,47285	0,005255

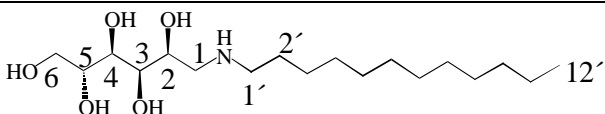
### • Herstellung von DGA

Der DGA-Standard wurde durch reduktive Aminierung von Glucose nach folgender Vorschrift gewonnen:

15,1 g (84,0 mmol) Glucose werden in 100 mL Wasser gelöst und in das thermostatisierte Reaktionsgefäß vorgelegt. 46,8 g (0,25 mol) Dodecylamin werden in 100 mL iso-Propanol gelöst und unter Rühren während 30 min der wäßrigen Glucoselösung zugetropft. Die Temperatur des Reaktionsgemisches soll 10 °C nicht überschreiten. Das Reaktionsgemisch wird noch weitere 30 min gerührt. Die erhaltene Lösung wird in den vorgewärmten Reaktor gefüllt und mit 1,0 g Raney-Nickel versetzt. Der Reaktor wird dreimal zunächst mit Stickstoff und dann mit Wasserstoff gespült. Die Hydrierung wird unter Rühren bei 50 °C und 150 bar Wasserstoffatmosphäre durchgeführt. Nach Abschluß der Reaktion wird der Katalysator abgetrennt und das Lösungsmittel bis fast zur Trockne vakuumdestilliert. Der hellgelbe, schleimige Rückstand wird drei mal mit ca. 200 mL Ether aufgenommen, um das restliche Dodecylamin zu extrahieren. Beim letzten Mal waschen mit Ether wird ein wenig Aceton zugegeben, wodurch aus dem schleimigen Rückstand ein gut filtrierbarer, farbloser Feststoff entsteht. Anschließend wird der Feststoff filtriert und gefriergetrocknet.

Die HPLC zeigt auch bei hohen DGA-Konzentrationen nur einen Peak und die Analyse auf Zucker und Zuckeralkohole zeigt keine Verunreinigungen durch entsprechende Substanzen (Glucose, Fructose, Mannose, Sorbit, Mannit). In Tabelle 8-7 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR Charakterisierungsdaten aufgeführt.

Tab. 8-7: Charakterisierungsdaten N-n-Dodecylglucamin-1.

	
$^{13}\text{C}$ -NMR (300 MHz, DMSO)	$\delta$ : 14,89 ( $\text{C}^{12'}$ ); 23,89 ( $\text{C}^{11'}$ ); 27,46 ( $\text{C}^{10'}$ ); 27,55 ( $\text{C}^{9'}$ ); 27,89 ( $\text{C}^{8'}$ ); 30,45 ( $\text{C}^{7'}$ ); 30,60 ( $\text{C}^{6'}$ ); 30,71 ( $\text{C}^{5'}$ ); 30,81 ( $\text{C}^{4'}$ ); 30,88 ( $\text{C}^{3'}$ ); 33,19 ( $\text{C}^{2'}$ ); 49,45 ( $\text{C}^{1'}$ ); 51,29 ( $\text{C}^1$ ); 64,74 ( $\text{C}^6$ ); 70,07 ( $\text{C}^2$ ); 72,12; 72,40; 72,90 ( $\text{C}^3 - \text{C}^5$ )
MS (FAB, pos.) $M_r[\text{C}_{18}\text{H}_{39}\text{NO}_5] =$ 349,51 g/mol	m/z: 351 ( $\text{M} + \text{H}^+$ )

### • Fehler

Der Meßfehler (Reproduzierbarkeit der Messungen)  $\Delta x$  wurde bei jeder Kalibrierung bestimmt. Dazu wird der Quotient  $\Delta x_j$  von Stichprobenstandardabweichung zu Peakflächenmittelwert errechnet (Gl. 8-1), der zu jeder Konzentration  $j$  der Kalibrierreihe über die ermittelten Peakflächenwerte bestimmt werden kann. Anschließend erfolgt die Bestimmung des Meßfehlers  $\Delta x$  durch Mittelung über die einzelnen Quotienten  $\Delta x_j$  (Gl. 8-2). Für die kalibrierten Substanzen DIA<sub>S</sub>-1, DGA und DA errechnet sich so ein über alle Kalibrierungen gemittelter Meßfehler von 6,5 und 7 %.

$$\Delta x_j = \frac{S}{\bar{F}} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (F_i - \bar{F})^2}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n F_i} \quad (8-1)$$

$$\Delta x = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m \Delta x_j \quad (8-2)$$

$\Delta x_j$ : Quotient der Konzentration  $j$

$\Delta x$ : Meßfehler

$S$ : Stichprobenstandardabweichung

$\bar{F}$ : Mittelwert der ermittelten Peakflächen  
der Konzentration  $j$

$F_i$ : Peakflächenwert

$n$ : Anzahl der Peakflächenwerte pro  
Konzentration

$m$ : Anzahl der Konzentration der  
Kalibrierreihe

## 8.2.2 Analyse der Zucker und der Zuckeralkohole

Die Analyse auf Zucker und Zuckeralkohole wurde von der Zentralabteilung Forschung, Entwicklung und Service (ZAFES) der Südzucker AG, Mannheim / Ochsenfurt, durchgeführt. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgte durch GC- und HPLC-Analysenverfahren.

## 8.3 Untersuchungen zur Produktaufarbeitung mit Hilfe chromatographischer Methoden (DC, Säulenchromatographie)

Mit Bezug auf die in Kapitel 4.2.2 vorgestellte Charakterisierungsproblematik wurde u. a. versucht durch präparative Säulenchromatographie eine Auftrennung des Produktgemisches zu erreichen. Zu Beginn dieser Untersuchungen wurden zunächst

Dünnschicht-Chromatographische (DC) Experimente durchgeführt, um unterschiedliche Elutionsmittel zu testen. Aus finanziellen Überlegungen wurde als stationäre Phase lediglich Kieselgel verwendet, da das für eine präparative Säule erforderliche Reversed-Phase-Material unverhältnismäßig teuer ist. Im Rahmen der DC-Versuche wurden die in Tabelle 8-8 aufgelisteten Elutionsmittel in unterschiedlichen Zusammensetzungen verwendet, wobei sich herausstellte, daß die Visualisierung der Substanzflecke auf den DC-Platten aufgrund der amphiphilen Eigenschaften der Produkte nicht trivial war, so daß auch hier mehrere Reagenzien bzw. deren Kombinationen untersucht wurden [182 - 184].

Tab. 8-8: Im Rahmen der DC-Versuche wurden die hier aufgelisteten Elutionsmittel und Visualisierungsreagenzien verwendet.

<b>Elutionsmittel</b>	<b>Visualisierung [182 - 184]</b>
Ethanol / Ammoniak	Bromthymolblau
Ethanol / Wasser	Bromphenolblau
Phenol / Wasser	Schwefelsäure
Butanol / HOAc / Wasser	Rhodamin 6G-Reagenz
Butanol / Aceton / Wasser	Silbernitrat-NaOH-Reagenz
Dichlormethan / Methanol / AcOEt	Anilin-Phthalsäure-Reagenz
Aceton / Wasser	

In Kombination mit einer stationären Phase aus Kieselgel 60 konnten mit einem Eluent aus 2-Propanol und Ammoniak (Verhältnis 6:1), bzw. Ethanol und Ammoniak (Verhältnis 4:1), die besten Ergebnisse erzielt werden. Abbildung 8-3 zeigt ein Schema der DC-Platte mit den Substanzflecken. Für die Übertragung dieser Ergebnisse auf die Säulenchromatographie wurde eine präparative Säule installiert (Abmessungen 450 x 35 mm), mit der es möglich ist Substanzmengen von ca. 5 g aufzugeben. Ein Fraktionensammler dient zum Auffangen der 100 Fraktionen, die jeweils über 4 Min, d. h. ca. 10 mL Lösung, gesammelt werden. In Abbildung 8-3 ist das entsprechende Chromatogramm dargestellt.

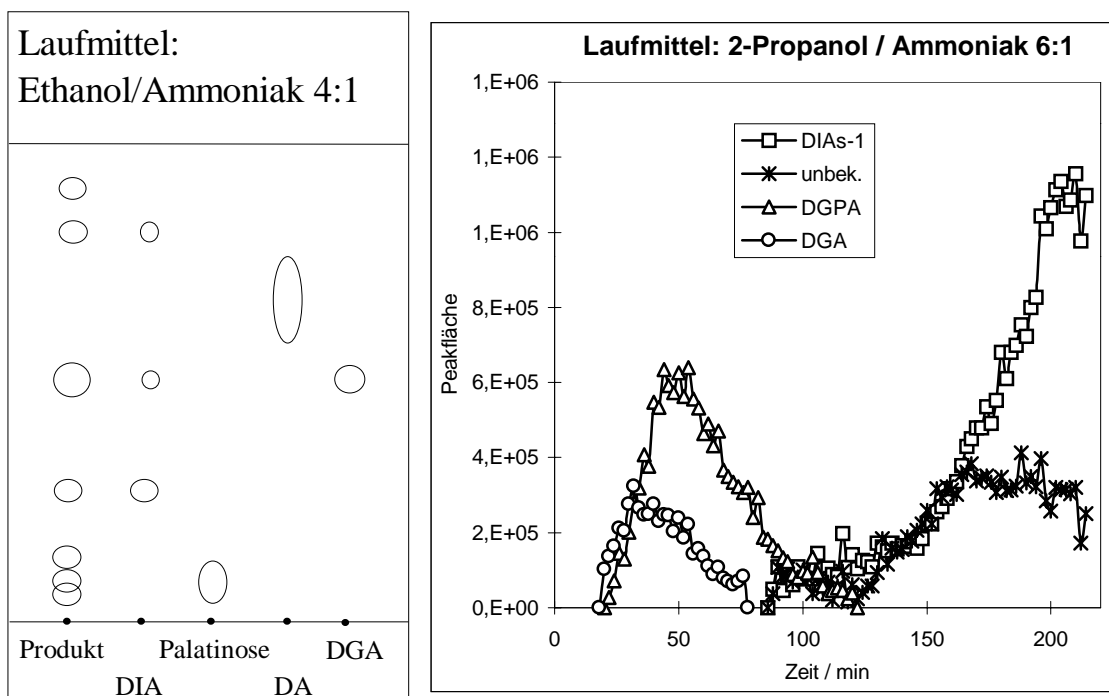


Abb. 8-3: Die Auftrennung der wichtigsten, bei der reduktiven Aminierung von Isomaltulose anfallenden Substanzen kann mittels DC und Säulenchromatographie erfolgen.

In Abbildung 8-3 ist zu erkennen, daß eine Auftrennung von  $\text{DIA}_S\text{-1}$  und der nicht identifizierten Substanz mit diesem Trennsystem nicht möglich ist. Lediglich eine Trennung in zwei Fraktionen, zwischen DIA und  $\text{DGPA} + \text{DGA}$  wäre hiermit möglich. Um eine saubere Trennung der Substanzen zu erreichen, wäre eine Reversed-Phase-Säule, wie sie auch für die HPLC verwendet wird notwendig. Allerdings gelingt selbst mit dieser Säule die Trennung von  $\text{DIA}_S\text{-1}$  und der unbekannten Substanz nicht vollständig.

## 8.4 Geräteliste

Gerätetyp	Hersteller
Autosampler Basic Marathon	Spark Holland B.V., Emmen (NL)
Doppelkolbenpumpe 364.00	Knauer GmbH, Berlin
Fraktionensammler Foxy Jr.	Isco, Inc., Lincoln, Nebraska
HPLC-Interface + Software	Bio Rad, München
Kryostat, HS 90 W	Huber Kältetechnik GmbH, Offenburg
Kryostat, Unistat	Huber Kältetechnik GmbH, Offenburg
Kryostat, F 50	Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach
Labor pH-Meter 27	Knick GmbH, Berlin
Labor pH-Meter, CG 841	Schott, Hofheim / Ts.
Orlita Dosierpumpen MhS 15/5	Orlita Dosiertechnik, Giessen
Orlita Membranpumpe MfS 30/12	Orlita Dosiertechnik, Giessen
Reco Kleinstregelventil ¼“ PN 325	Regler & Verfahrens GmbH, Bremen
Rotationsverdampfer, Rotovapor-R	Büchi Labortechnik GmbH, Konstanz
Sartorius Präzisionswaagen LC 6201S	Sartorius, Göttingen
Thermostat Julabo VC	Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach
Ultraschallbad, RK 100 H	Bandelin Electronic, Berlin
Ultraschallbad, RK 510 H	Bandelin Electronic, Berlin
Umlaufthermostat Julabo HC 5	Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach
UV/VIS-Spektrometer PE Lambda 16 mit	Perkin Elmer, Langen
Zweikolbenpumpe HD-2-400	BESTA-Technik, Wilhelmsfeld
Quantachrome Autosorb 3 B	Quantachrome Corp. (USA)

## 8.5 Katalysatoren

Alle Prozentangaben in Gewichtsprozent.

---

### Raney-Nickel-Katalysatoren

---

#### Raney-Nickel-Referenz

Merck KGaA, Darmstadt  
Katalognummer. 820876 od. 820875  
Form: Pulver unter Wasser, aktiviert  
Gehalt Ni/Al: 88/12 %  
Wassergehalt : 50 %  
Oberfläche: nach BET: > 60 m<sup>2</sup>/g  
Partikelgröße: 28 - 50 µm 70 %  
                  50 – 80 µm 20 %  
                  > 80 µm 10 %

#### Raney-Nickel Acros

ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)  
Katalognummer AC206640000  
Form: Pulver unter Wasser, aktiviert  
Wassergehalt: 50%

#### Mo-dotierter Raney-Nickel

Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt  
Form: Pulver unter Wasser, aktiviert  
Gehalt Ni/Al: > 90 / ≤ 6,5  
Schüttdichte: 1500 g/L

---

### Palladium-Katalysator auf Aktivkohle

---

#### Palladiumkatalysator K-0239

W.C. Heraeus GmbH, Hanau  
Form: Pulver, wasserfeucht  
Charge: 310798  
Gehalt Pd: 5%  
Metalloberfläche: 10,7 m<sup>2</sup>/ g  
Wassergehalt: 50 %  
Träger: Aktivkohle Da 32/4  
BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/g  
Porenvolumen: 2,19 cm<sup>3</sup>/g  
Partikelgröße: > 80 µm max. 10 %  
Schüttdichte: 200 g/L Kat.



---

**Palladiumkatalysatoren auf verschiedenen Trägern (Variation der Träger)**

---

**Palladiumkatalysator K-0201S**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau  
Form: Pulver, trocken  
Gehalt Pd: 5%  
Metalloberfläche: 9,2 m<sup>2</sup>/g  
Wassergehalt: 3 %  
Träger: Aktivkohle Da 32/4  
BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/g  
Porenvolumen: 2,19 cm<sup>3</sup>/g  
Partikelgröße: > 80 µm max. 10 %  
Schüttdichte: 200 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0203**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau  
Form: Pulver, wasserfeucht  
Gehalt Pd: 5%  
Metalloberfläche: 11,1 - 12,2 m<sup>2</sup>/g  
Wassergehalt: 50 %  
Träger: Aktivkohle Da 32/6  
BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/g  
Porenvolumen: 1,84 cm<sup>3</sup>/g  
Partikelgröße: > 80 µm max. 10 %  
Schüttdichte: 320 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0209**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau  
Form: Pulver, wasserfeucht  
Gehalt Pd: 5%  
Metalloberfläche: 8 m<sup>2</sup>/g  
Wassergehalt: 50 %  
Träger: Aktivkohle Da 69/3  
BET-Oberfläche: 700 m<sup>2</sup>/g  
Porenvolumen: 0,83 cm<sup>3</sup>/g  
Partikelgröße: > 80 µm max. 10 %  
Schüttdichte: 500 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0219**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau  
Form: Pulver, trocken  
Gehalt Pd: 5%  
Metalloberfläche: 13,6 m<sup>2</sup>/g  
Wassergehalt: 3 %  
Träger: Aktivkohle Da 13/4  
BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/g  
Porenvolumen: 1,65 cm<sup>3</sup>/g  
Partikelgröße: > 80 µm max. 10 %  
Schüttdichte: 330 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0227**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau  
Form: Pulver, wasserfeucht  
Gehalt Pd: 5%  
Metalloberfläche: 10 – 13,5 m<sup>2</sup>/g  
Wassergehalt: 50 %  
Träger: Aktivkohle Da 32/3  
BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/g  
Porenvolumen: 1,66 – 1,84 cm<sup>3</sup>/g  
Partikelgröße: > 80 µm max. 10 %  
Schüttdichte: 320 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0235**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau  
Form: Pulver, trocken  
Gehalt Pd: 4%, Pt: 1%  
Metalloberfläche: 9,2 - 13,3 m<sup>2</sup>/g  
Wassergehalt: 3 %  
Träger: Aktivkohle Da 32/3  
BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/g  
Porenvolumen: 1,66 – 1,84 cm<sup>3</sup>/g  
Partikelgröße: > 80 µm max. 10 %  
Schüttdichte: 320 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0205**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, trocken

Gehalt Pd: 5%

Metalloberfläche: 5 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt: 2 %

Träger: Bariumsulfat

BET-Oberfläche: 20 m<sup>2</sup>/g

Porenvolumen:

Partikelgröße: &lt; 500 µm

Schüttdichte: 650 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0207**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, trocken

Gehalt Pd: 5%

Metalloberfläche: 3 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt: 2 %

Träger: Calciumcarbonat Ra 8/1

BET-Oberfläche: 5 m<sup>2</sup>/gPorenvolumen: 1,18 cm<sup>3</sup>/g

Partikelgröße: &lt; 100 µm max. 100 %

Schüttdichte: 550 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0250**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, trocken

Gehalt Pd: 5%

Metalloberfläche: 5 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt:

Träger: α-Aluminiumoxid Ba 2/10

BET-Oberfläche: 10 m<sup>2</sup>/gPorenvolumen: 0,85 cm<sup>3</sup>/g

Partikelgröße: &gt; 90 µm max. 15 %

Schüttdichte: 900 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator K-0251**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, trocken

Gehalt Pd: 5%

Metalloberfläche: 8 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt:

Träger: Aluminiumoxid Ba 60/2

BET-Oberfläche: 150 m<sup>2</sup>/gPorenvolumen: 1,07 cm<sup>3</sup>/g

Partikelgröße: &gt; 90 µm max. 15 %

Schüttdichte: 750 g/L Kat.

---

**Palladiumkatalysatoren auf Aktivkohle (Variation der Metallkonzentration)**

---

**Palladiumkatalysator K-0203**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, wasserfeucht

Charge: 99262

Gehalt Pd: 5%

Metalloberfläche: 13,2 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt: 47 %

Träger: Aktivkohle Da 32/3

BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/gPorenvolumen: 1,66 cm<sup>3</sup>/g

Partikelgröße: &gt; 80 µm max. 10 %

Schüttdichte: 330 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, wasserfeucht

Charge: 99263

Gehalt Pd: 1%

Metalloberfläche: 2,5 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt: 49 %

Träger: Aktivkohle Da 32/3

BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/gPorenvolumen: 1,66 cm<sup>3</sup>/g

Partikelgröße: &gt; 80 µm max. 10 %

Schüttdichte: 330 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, wasserfeucht

Charge: 99264

Gehalt Pd: 0,5%

Metalloberfläche: 1,1 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt: 44 %

Träger: Aktivkohle Da 32/3

BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/gPorenvolumen: 1,66 cm<sup>3</sup>/g

Partikelgröße: &gt; 80 µm max. 10 %

Schüttdichte: 330 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, wasserfeucht

Charge: 99265

Gehalt Pd: 0,3%

Metalloberfläche: 0,6 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt: 43 %

Träger: Aktivkohle Da 32/3

BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/gPorenvolumen: 1,66 cm<sup>3</sup>/g

Partikelgröße: &gt; 80 µm max. 10 %

Schüttdichte: 330 g/L Kat.

**Palladiumkatalysator**

W.C. Heraeus GmbH, Hanau

Form: Pulver, wasserfeucht

Charge: 99266

Gehalt Pd: 0,1%

Metalloberfläche: 0,1 m<sup>2</sup>/g

Wassergehalt: 45 %

Träger: Aktivkohle Da 32/3

BET-Oberfläche: 1000 m<sup>2</sup>/gPorenvolumen: 1,66 cm<sup>3</sup>/g

Partikelgröße: &gt; 80 µm max. 10 %

Schüttdichte: 330 g/L Kat.

## 8.6 Chemikalien und Hilfsstoffe

### Chemikalien für die reduktive Aminierung:

Essigsäure, Gehalt 99-100 %	Riedel-de-Haen AG, Seelze
Isomaltose Re II 46	Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt
Isomaltulose, Palatinose <sup>®</sup>	Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt
n-Dodecylamin, Gehalt >98 %	Fluka Chemikalien, Neu-Ulm
Phosphorsäure, reinst, min. 85 %	E. Merck KG, Darmstadt

### Lösungsmittel:

2-Propanol, technisch	Riedel-de-Haen AG, Seelze
Wasser, vollentsalzt	TU Darmstadt

### Gase:

Druckluft, technisch	Linde AG, Höllriegelskreuth
Helium, technisch	Linde AG, Höllriegelskreuth
Wasserstoff 5.0	Linde AG, Höllriegelskreuth
Stickstoff 5.0	Linde AG, Höllriegelskreuth

### HPLC:

Acetonitril, HPLC	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
Filterhalter Swinnex	Millipore, Molstein/Frankreich
Kaliumdihydrogenphosphat, p.A.	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
Membranfilter HVLP 01300	Millipore, Molstein/Frankreich
Methanol, HPLC	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
N-n-Dodecyl-isomaltamin-1 (Sorbit), Produktmuster 96/G48	Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurt
Triethylamin, 99 %:	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
Wasser, bidest.	TU Darmstadt

### Säulenchromatographie, DC:

Ammoniak, mind. 25 %	Riedel-de-Haen AG, Seelze
Methanol, HPLC	ACROS CHIMICA N.V., Geel (B)
Kieselgel 60	E. Merck KG, Darmstadt

## 8.7 Mathematica-Protokolle und Sensitivitätsuntersuchung

### 8.7.1 Mathematica-Protokoll für Gleichungssystem 1:

```

k1=3.05;k1a=5;k2=42;k2a=10;k3=8;k4=4;k5=17.4;k6=8;k7=4;k8=80;k9=8;k10=4;
kIM=0.321;kM=0.017;
cIMU0=186;cDA0=186;tau=2.05;
glsys={ (cIMU0-cIMU)/tau==k1*cIMU-k1a*cED+kIM*cIMU+kM*cDA*cIMU,
-cED/tau==k1*cIMU+k1a*cED+k2*cED-
k2a*cIMO+kIM*cED+k5*cED+kM*cDA*cED,
-cIMO/tau==k2*cED+k2a*cIMO+kIM*cIMO+k3*cIMO*cDA+kM*cDA*cIMO,
-cOSY1/tau==k3*cIMO*cDA+k4*cOSY1+kM*cDA*cOSY1,
-cDIA/tau==k4*cOSY1,
-cGGLA/tau==k5*cED+k6*cGGLA*cDA+k8*cGGLA+kM*cDA*cGGLA,
-cOSY2/tau==k6*cGGLA*cDA+k7*cOSY2+kM*cDA*cOSY2,
-cDGPA/tau==k7*cOSY2,
-cGLU/tau==k8*cGGLA+k9*cGLU*cDA+kM*cDA*cGLU,
-cOSY3/tau==k9*cGLU*cDA+k10*cOSY3+kM*cDA*cOSY3,
-cDGA/tau==k10*cOSY3,
-cIM/tau==kIM*(cIMU+cED+cIMO),
-cMaillard/tau==kM*cDA*(cIMU+cED+cIMO+cOSY1+cGGLA+cOSY2+cGLU+
cOSY3),
(cDA0-cDA)/tau==k3*cIMO*cDA+k6*cGGLA*cDA+k9*cGLU*cDA+
kM*(cIMU+cED+cIMO+cOSY1+cGGLA+cOSY2+cGLU+cOSY3)*cDA};
lsg=NSolve[glsys,{cIMU,cED, cIMO, cOSY1, cDIA, cGGLA, cOSY2, cDGPA, cGLU,
cOSY3, cDGA, cIM, cMaillard, cDA}];
lsgVector={cIMU,cED, cIMO, cOSY1, cDIA, cGGLA, cOSY2, cDGPA, cGLU,
cOSY3, cDGA, cIM, cMaillard, cDA}/.lsg;
N[%[[5]],3]
BarChart[%,PlotRange->All,BarSpacing->1.5,BarLabels->
{"IMU","ED","IMO","OSY1","DIA","GGLA","OSY2","DGPA","GLU","OSY3",
"DGA","IM","M","DA"},DefaultFont->{"Arial",10}]

```

**8.7.2 Mathematica-Protokoll für Gleichungssystem 2:**

```

k1=3.05;k1a=5;k2=42;k2a=10;k3=8;k4=4;k5=17.4;k6=8;k7=4;k8=80;k9=8;k10=4;
kIM=0.321;kM=0.017;kM2=0;
sol=NDSolve[{cIMU'[t]==-k1*cIMU[t]+k1a*cED[t]-kIM*cIMU[t]-
kM*cDA[t]*cIMU[t],
-cED'[t]==-k1*cIMU[t]+k1a*cED[t]+k2*cED[t]-
k2a*cIMO[t]+kIM*cED[t]+k5*cED[t]+kM*cDA[t]*cED[t],
-cIMO'[t]==-k2*cED[t]+k2a*cIMO[t]+kIM*cIMO[t]+k3*cIMO[t]*cDA[t]+
kM*cDA[t]*cIMO[t],
-cOSY1'[t]==-k3*cIMO[t]*cDA[t]+k4*cOSY1[t]+kM*cDA[t]*cOSY1[t],
-cDIA'[t]==-k4*cOSY1[t],
-cGGLA'[t]==-k5*cED[t]+k6*cGGLA[t]*cDA[t]+k8*cGGLA[t]+
kM*cDA[t]*cGGLA[t],
-cOSY2'[t]==-k6*cGGLA[t]*cDA[t]+k7*cOSY2[t]+kM2*cDA[t]+cOSY2[t],
-cDGPA'[t]==-k7*cOSY2[t],
-cGLU'[t]==-k8*cGGLA[t]+k9*cGLU[t]*cDA[t]+kM*cDA[t]*cGLU[t],
-cOSY3'[t]==-k9*cGLU[t]*cDA[t]+k10*cOSY3[t]+kM*cDA[t]*cOSY3[t],
-cDGA'[t]==-k10*cOSY3[t],
-cIM'[t]==-kIM*(cIMU[t]+cED[t]+cIMO[t]),
-cMaillard'[t]==-kM*cDA[t]*
(cIMU[t]+cED[t]+cIMO[t]+cOSY1[t]+cGGLA[t]+cOSY2[t]+cGLU[t]+ cOSY3[t]),
-cDA'[t]==k3*cIMO[t]*cDA[t]+k6*cGGLA[t]*cDA[t]+k9*cGLU[t]*cDA[t]+
kM*(cIMU[t]+cED[t]+cIMO[t]+cOSY1[t]+cGGLA[t]+cOSY2[t]+cGLU[t]+
cOSY3[t])*cDA[t],
cIMU[0]==186,cDA[0]==186,cED[0]==0,cIMO[0]==0,cOSY1[0]==0,cDIA[0]==0,
cGGLA[0]==0,cOSY2[0]==0,cDGPA[0]==0,cGLU[0]==0,cOSY3[0]==0,cDGA[0]==0
,cIM[0]==0,cMaillard[0]==0},
{cIMU,cED, cIMO, cOSY1, cDIA, cGGLA, cOSY2, cDGPA, cGLU, cOSY3, cDGA,
cIM, cMaillard, cDA},{t,0,10}];
sim=Plot[Evaluate[{cIMU[t]/.sol,cED[t]/.sol,cIMO[t]/.sol,cOSY1[t]/.sol,
cDIA[t]/.sol,cGGLA[t]/.sol,cOSY2[t]/.sol,cDGPA[t]/.sol,cGLU[t]/.sol,
cOSY3[t]/.sol,cDGA[t]/.sol,cDA[t]/.sol,cIM[t]/.sol,

```

```

cMaillard[t]/.sol},{t,0,2}],PlotStyle->
{{Thickness[.006],RGBColor[1,0,0]},{Dashing[{.02,.02}],
  Thickness[.006],RGBColor[1,0,1]},{Dashing[{.02,.02}],
  Thickness[.006],RGBColor[1,0,.5]},{Dashing[{.02,.02}],
  Thickness[.006],RGBColor[.5,.5,0]},{Thickness[.006],
  RGBColor[.5,.5,0]},{Dashing[{.02,.02}],Thickness[.006],
  RGBColor[0,0,0]},{Dashing[{.02,.02}],Thickness[.006],
  RGBColor[.5,.5,.5]},{Thickness[.006],RGBColor[.5,.5,.5]},{
  Dashing[{.02,.04}],Thickness[.006],RGBColor[.2,.2,.2]},{
  Dashing[{.02,.02}],Thickness[.006],RGBColor[.5,1,.5]},{
  Thickness[.006],RGBColor[.5,1,.5]},{Thickness[.006],
  RGBColor[0,0,1]},{Thickness[.006],RGBColor[0,0,0]},{Thickness[.006],
  RGBColor[.5,0,0]}},
AxesLabel->{"Zeit / h","Konzentration / mmol/l"},
DefaultFont->{"Arial",12},Frame->True,
FrameLabel->{"Zeit / h","Konzentration / mmol/l","",""},
PlotRange->{0,190},
PlotLegend->{"IMU","ED","IMO","OSY1","DIA","GGLA","OSY2","DGPA",
"GLU","OSY3","DGA","DA","IM","Maillard"},LegendPosition->{1,-0.2},
LegendShadow->None,LegendFont->{"Arial",16}]

```

### 8.7.3 Sensitivitätsanalyse der Geschwindigkeitskonstanten

Sensitivität der k-Werte:

Startbedingungen:

k1	k-1	k2	k-2	k3	k4	k5	k6	k7	k8	k9	k10	kIM	kM
3,05	5,0	42,0	10,0	8,0	4,0	17,4	8,0	4,0	80,0	8,0	4,0	0,321	0,017

Konzentrationen:

IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5

Variation der k-Werte um +/- 10 %:

Sensitivität von k4, k7, k10

k4, k7, k10	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
4,0	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
4,4	22,1	1,06	0,188	7,88	71,0	0,0601	2,21	20,0	0,021	0,893	8,05	15,4	33,7	28,1
Änderung/ %	-0,5	0,0	-2,1	-7,8	1,3	-1,8	-6,8	2,6	-5,0	-9,2	-0,2	0,0	-0,9	2,2
3,6	22,3	1,06	0,197	9,34	68,9	0,0625	2,55	18,8	0,023	1,1	8,08	15,5	34,3	26,9
Änderung/ %	0,5	0,0	2,6	9,2	-1,7	2,1	7,6	-3,6	4,1	11,8	0,1	0,6	0,9	-2,2

Sensitivität von k3, k6, k9

k3, k6, k9	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
8,0	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
8,8	22,2	1,06	0,175	8,56	70,2	0,057	2,43	19,9	0,0188	0,916	7,51	15,4	33,9	27,5
Änderung/ %	0,0	0,0	-8,9	0,1	0,1	-6,9	2,5	2,1	-14,9	-6,9	-6,9	0,0	-0,3	0,0
7,2	22,2	1,06	0,213	8,52	69,9	0,0662	2,31	18,9	0,0265	1,06	8,72	15,4	34,1	27,6
Änderung/ %	0,0	0,0	10,9	-0,4	-0,3	8,2	-2,5	-3,1	19,9	7,7	8,1	0,0	0,3	0,4

Sensitivität von k8

k8	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
80	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
88	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0596	2,31	18,9	0,0237	1,05	8,65	15,4	34	27,5
Änderung/ %	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2,6	-2,5	-3,1	7,2	6,7	7,2	0,0	0,0	0,0
72	22,2	1,06	0,192	8,54	70,1	0,0629	2,44	20,0	0,0205	0,91	7,46	15,4	34,0	27,5
Änderung/ %	0,0	0,0	0,0	-0,1	0,0	2,8	3,0	2,6	-7,2	-7,5	-7,6	0,0	0,0	0,0



## Sensitivität von k5

k5	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
17,40	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
19,14	22,2	1,03	0,187	8,31	68,1	0,0656	2,54	20,8	0,0238	1,05	8,65	15,4	33,9	27,5
Änderung/ %	0,0	-2,8	-2,6	-2,8	-2,9	7,2	7,2	6,7	7,7	6,7	7,2	0,0	-0,3	0,0
15,66	22,2	1,09	0,197	8,79	72,1	0,0566	2,19	18,0	0,0204	0,909	7,46	15,5	34,1	27,6
Änderung/ %	0,0	2,8	2,6	2,8	2,9	-7,5	-7,6	-7,7	-7,7	-7,6	-7,6	0,6	0,3	0,4

## Sensitivität von k2

k2	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
42,0	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
46,2	22,1	0,995	0,2	8,82	72,4	0,0577	2,22	18,2	0,021	0,929	7,62	15,4	33,7	27,3
Änderung/ %	-0,5	-6,1	4,2	3,2	3,3	-5,7	-6,3	-6,7	-5,0	-5,6	-5,6	0,0	-0,9	-0,7
39,6	22,2	1,1	0,188	8,37	68,6	0,0634	2,47	20,3	0,0228	1,02	8,35	15,5	34,2	27,7
Änderung/ %	0,0	3,8	-2,1	-2,1	-2,1	3,6	4,2	4,1	3,2	3,7	3,5	0,6	0,6	0,7

## Sensitivität von k-2

k-2	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
10,0	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
11,0	22,2	1,06	0,192	8,53	70,0	0,0614	2,38	19,5	0,0222	0,987	8,09	15,4	34,0	27,5
Änderung/ %	0,0	0,0	0,0	-0,2	-0,1	0,3	0,4	0,0	0,5	0,3	0,2	0,0	0,0	0,0
9,0	22,2	1,06	0,193	8,56	70,2	0,0611	2,37	19,4	0,0221	0,981	8,05	15,4	34,0	27,5
Änderung/ %	0,0	0,0	0,5	0,1	0,1	-0,2	0,0	-0,5	0,0	-0,3	-0,2	0,0	0,0	0,0

## Sensitivität von k1

k1	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
3,050	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
3,355	20,9	1,1	0,213	8,9	73,0	0,0667	2,43	19,9	0,0257	1,08	8,84	14,6	31,2	25,8
Änderung/ %	-5,9	3,8	10,9	4,1	4,1	9,0	2,5	2,1	16,3	9,8	9,5	-5,2	-8,2	-6,2
2,745	23,6	1,1	0,172	8,13	66,7	0,0555	2,3	18,9	0,0187	0,887	7,27	16,3	37,3	29,5
Änderung/ %	6,3	3,8	-10,4	-4,9	-4,9	-9,3	-3,0	-3,1	-15,4	-9,9	-9,9	5,8	9,7	7,3

## Sensitivität von k-1

k-1	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
5,0	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
5,5	22,3	1,06	0,191	8,52	69,8	0,0608	2,37	19,4	0,0219	0,977	8,01	15,5	34,2	27,7
Änderung/ %	0,5	0,0	-0,5	-0,4	-0,4	-0,7	0,0	-0,5	-0,9	-0,7	-0,7	0,6	0,6	0,7
4,5	22,1	1,06	0,194	8,58	70,3	0,0617	2,38	19,5	0,0224	0,992	8,13	15,4	33,8	27,4
Änderung/ %	-0,5	0,0	1,0	0,4	0,3	0,8	0,4	0,0	1,4	0,8	0,7	0,0	-0,6	-0,4

## Sensitivität von kIM

kIM	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
0,3210	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
0,3531	21,9	1,06	0,184	8,42	69,0	0,059	2,36	19,3	0,0207	0,946	7,76	16,8	34,6	28,4
Änderung/ %	-1,4	0,0	-4,2	-1,5	-1,6	-3,6	-0,4	-1,0	-6,3	-3,9	-3,8	9,1	1,8	3,3
0,2889	22,5	1,07	0,201	8,67	71,1	0,0635	2,39	19,6	0,0237	1,02	8,4	14,1	33,3	26,6
Änderung/ %	1,4	0,9	4,7	1,4	1,4	3,8	0,8	0,5	7,2	3,7	4,1	-8,4	-2,1	-3,3

## Sensitivität von kM

kM	IMU	ED	IMO	OSY1	DIA	GGLA	OSY2	DGPA	GLU	OSY3	DGA	IM	M	DA
0,0170	22,2	1,06	0,192	8,55	70,1	0,0612	2,37	19,5	0,0221	0,984	8,07	15,4	34,0	27,5
0,0187	22,0	1,05	0,197	8,42	69,0	0,0622	2,33	19,1	0,0232	0,993	8,15	15,3	35,9	26,7
Änderung/ %	-0,9	-0,9	2,6	-1,5	-1,6	1,6	-1,7	-2,1	5,0	0,9	1,0	-0,6	5,6	-2,9
0,0153	22,4	1,07	0,188	8,68	71,2	0,0602	2,42	19,8	0,0211	0,974	7,99	15,5	32,0	28,5
Änderung/ %	0,9	0,9	-2,1	1,5	1,6	-1,6	2,1	1,5	-4,5	-1,0	-1,0	0,6	-5,9	3,6

## 9 Literaturverzeichnis

- [1] F. Waskow in: *Leitfaden Nachwachsende Rohstoffe: Anbau - Verarbeitung - Produkte*, Hrsg.: Katalyse, Institut für angewandte Umweltforschung, 1. Aufl., C. F. Müller Verlag, Heidelberg, **1998**, 5 - 26.
- [2] H. Willer, *Zuckerind.* **1985**, 110, 158 - 162.
- [3] Fachagentur Nachwachsende Rohstoffe, *VCI Jahresbericht 1995*, Gülzow, **1995**.
- [4] H. Zoebelein, *Chem. In unserer Z.* **1992**, 26, 27 - 34.
- [5] H. Fochem in: *Symposium nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie*, Hrsg.: BML, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1993**, 1 - 20.
- [6] F. Müller in: *Schriftenreihe des Fond der Chemischen Industrie - Heft 24: Cellulose*, Hrsg.: Fond der Chemischen Industrie, VCI, Frankfurt/M, **1984**, 45 - 57.
- [7] K. Baiser in: *Schriftenreihe des Fond der Chemischen Industrie - Heft 24: Cellulose*, Hrsg.: Fond der Chemischen Industrie, VCI, Frankfurt/M, **1984**, 59 - 70.
- [8] H. Koch, H. Röper, *Starch / Stärke* **1988**, 40, 121 - 131.
- [9] *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Ed.: F. W. Lichtenthaler, 1, Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1991**.
- [10] F. W. Lichtenthaler, S. Immel, D. Martin, V. Müller in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials II*, Ed.: G. Decotes, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**, 59 - 98.
- [11] J. Thiem in: *Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie - Kohlenhydratchemie: Zucker*, Hrsg.: Fonds der Chemischen Industrie, VCI, Frankfurt/M, **1989**, 6 - 18.
- [12] F. W. Lichtenthaler, *Nachrichten Chem. Tech. Lab.* **1990**, 38, 860 - 867.
- [13] F. W. Lichtenthaler, *Zuckerind.* **1991**, 116, 701 - 712.
- [14] W. Klaffke, J. Thiem, *Nachrichten Chem. Tech. Lab.* **1991**, 39, 290 - 298.
- [15] J. Laungkau, M. Bonk in: *Leitfaden Nachwachsende Rohstoffe: Anbau - Verarbeitung - Produkte*, Hrsg.: Katalyse, Institut für angewandte Umweltforschung, 1. Aufl., C. F. Müller Verlag, Heidelberg, **1998**, 60 - 70.
- [16] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Band 11, **1974**, 704 - 706.

- [17] G. M. Brown, H. A. Levy, *Science* **1963**, *141*, 921 - 923.
- [18] E. Reinefeld, *Zuckerind.* **1987**, *112*, 1049 - 1056.
- [19] L. Hough in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Hrsg.: F. W. Lichtenthaler, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1991**, 33 - 55.
- [20] M. Kunz, *Zuckerind.* **1988**, *113*, 273 - 278.
- [21] H. Baumann, M. Biermann: *Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie*, Hrsg.: M. Eggersdorfer, S. Warwel, G. Wulff, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1993**, 33 - 55.
- [22] K. Buchholz, M. Kunz, *Zuckerind.* **1990**, *115*, 20 - 24.
- [23] E. Lickl, *Lebensm. Biotechnol.*, **1991**, 123 - 125.
- [24] H. Koch, R. Beck, H. Röper, *Starch / Stärke* **1993**, *45*, 2 - 7.
- [25] H. Koch, H. Röper, *Starch / Stärke* **1988**, *40*, 453 - 464.
- [26] N. B. Desai, N. Lowicki, *Parfüm. Kosmet.* **1983**, *64*, 463 - 466.
- [27] H. Manneck, *Seifen, Fette, Öle, Wachse* **1962**, *88*, 133 - 136.
- [28] H. Schiweck, M. Munir, K. M. Rapp, B. Schneider, M. Vogel, *Zuckerind.* **1990**, *115*, 555.
- [29] R. Weidenhagen, *Zucker* **1961**, *18*, 456.
- [30] K. Buchholz, *Zuckerind.* **1987**, *112*, 1059 - 1062:
- [31] M. Pietsch, M. Walter, K. Buchholz, *Carbohyd. Res.* **1994**, *254*, 183 - 194.
- [32] R. Weidenhagen, S. Lorenz, *Z. Zuckerind.* **1957**, *7*, 533 - 534.
- [33] R. Weidenhagen, S. Lorenz, *Angew. Chem.* **1957**, *69*, 641.
- [34] M. Munir, Südzucker AG, Mannheim, *DE 3213107*, 1982.
- [35] M. Munir, Südzucker AG, Mannheim, *EP 91063*, 1983.
- [36] H. Schiweck in: *Ullmanns Enzykl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., Bd. 24, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1974**, 780 - 781.
- [37] G. P. Steinle, *Lebensmittelchem Gerichtl. Chem.* **1984**, *38*, 3.
- [38] K. Paulus, A. Fricker, *Z. Lebensm.-Technol. U. Verfahrenstechn.* **1980**, *31*, 128.
- [39] T. Niederauer, *Zuckerind.* **1979**, *104*, 623.
- [40] H. Schiweck, *Alimenta* **1980**, *19*, 5.
- [41] H. Röger, *Diplomarbeit TU Braunschweig*, Braunschweig, **1984**.
- [42] H. Röger, H. Puke, M. Kunz, *Zuckerind.* **1990**, *115*, 174 - 181.
- [43] H. Röger, *Dissertation TU Braunschweig*, Braunschweig, **1987**.

- [44] D. Martin, *Dissertation TH Darmstadt*, Darmstadt, **1993**.
- [45] M. Kunz in: *Carbohydrates as Organic Raw Materials*, Hrsg. F. W. Lichtenthaler, 1. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1991**, 127 - 153.
- [46] M. Kunz, Südzucker AG, Mannheim, *DE 3538451*, 1985.
- [47] M. Kunz, Südzucker AG, Mannheim, *EP 0220676*, 1986.
- [48] M. Schüttenhelm, *Dissertation TU Braunschweig*, Braunschweig, **1994**.
- [49] *Ullmanns Encykl. Tech. Chem*, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Band 24, **1974**, 457 - 524.
- [50] K. Weissermel, *Industrielle organische Chemie*, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1994**.
- [51] P. Sykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1988**.
- [52] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> Ed., John Wiley & Sons, New York, **1985**.
- [53] M. Freifelder, *Practical Catalytic Hydrogenation*, John Wiley & Sons, Inc., New York, **1971**.
- [54] F. J. Bröcker in: *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, 4. Aufl., VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Band 13, **1974**, S.141.
- [55] K. P. C. Vollhard, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Aufl. (1. Nachdruck), **1990**, 983 - 984.
- [56] R. L. Augustine, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1976**, 13, 285 - 316.
- [57] P. N. Rylander, *Hydrogenation Methods*, Academic Press, New York, **1985**.
- [58] Autorenkollektiv, *Organikum*, 18. Auflage, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, **1990**.
- [59] L. Maquenne, E. Roux, *Compt. Rend.* **1901**, 132, 980.
- [60] R. B. Flint, P. L. Salzberg, *US 2016962*, 1935.
- [61] R. U. Lemieux, *US 2 830 983*, 1958.
- [62] H. Dorn, H. Welfle, R. Liebig, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 812 - 822.
- [63] J. W. Long, G. N. Bollenback, *Methods Carbohydr. Chem.* **1962**, 2, 79 - 83.
- [64] F. Kagan, M. A. Rebenstorf, R. V. Heinzelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 3541 - 3544.
- [65] W. Wayne, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, , 3314 - 3316.

- [66] H. Möller, R. Osberghaus, C. Gloxhuber, S. Braig (Henkel KGaA, Düsseldorf), *DE 2404070*, 1975.
- [67] C. Neuberg, F. Marx, *Biochem. Z.* **1907**, 3, 539.
- [68] E. Mitts, R. M. Hixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 483 - 486.
- [69] F. W. Holly, E. W. Peel, R. Mozingo, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5416.
- [70] W. Roth, W. Pigman, I. Danishefsky, *Tetrahedron* **1964**, 20, 1675 - 1677.
- [71] J. Klein, A. Haji Begli, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2527.
- [72] J. Klein, A. Haji Begli, S. Engelke, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, 10, 629 - 636.
- [73] S. Rieger, *Dissertation TU Braunschweig*, Braunschweig, **1992**.
- [74] W. Behrens, J. Klein, M. Kunz (Südzucker AG, Mannheim/Ochsenfurth), *DE 3625931*, 1988.
- [75] I. Christiansen-Brams, M. Meldal, K. Bock, *J. Carbohydr. Chem.* **1992**, 11, 813 - 835.
- [76] P. D. Hoagland, P. E. Pfeffer, K. M. Valentine, *Carbohydrate Research* **1979**, 74, 135- 143.
- [77] J. Klein, M. Kunz, J. Kowalczyk, *Makromol. Chem.* **1990**, 191, 467.
- [78] M. Kunz, L. Guderjahn, M. Schüttenhelm, *Tenside Surf. Det.* **1994**, 31, 146 - 150.
- [79] M. Schüttenhelm, *Dilpomarbeit TU Braunschweig*, Braunschweig, **1991**.
- [80] M. Kunz, M. Schüttenhelm, L. Guderjahn, J. Kowalczyk, Südzucker AG, Mannheim / Ochsenfurth, *DE 4310032*, 1993.
- [81] J. Klein, A. Haji Begli, *Makromol. Chem.* **1989**, 190, 2527.
- [82] A. Farkas in: *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5. Aufl., Vol A5, **1986**, 313 - 367.
- [83] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**.
- [84] R. Krabetz, W. D. Mross in: *Ullmanns Enzykl. Tech. Chem.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 4. Aufl., 13, **1974**, 517 - 569.
- [85] P. Sabatier, J. B. Senderens, *Compt. Rend.* **1897**, 124, 1358.
- [86] F. J. Bröcker in: *Ullmanns Enzykl. Tech. Chem.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 4. Aufl., 13, **1974**, 135 - 141.

- [87] P. N. Rylander in: *Ullmanns Encykl. Tech. Chem.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5. Aufl., Vol A13, **1986**, 487 - 495.
- [88] W: A. Herrmann, *Hoechst High Chem Magazin* **1992**, 13, 15 - 24.
- [89] J. A: Godfrey, R. A. Searles, *Chem. Tech.* **1981**, 10, 1271 - 1280.
- [90] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**.
- [91] H. Kluksdahl, Chevron Research Company, *US Patent 3 415 737*, 1968.
- [92] C. R. Landis, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1746 - 1754.
- [93] G. C: Bond, *Homogeneous Catalysis-Principles and Applications*, Clarendon Press, Oxford, **1987**.
- [94] L. Marko, J. Bakos, *J. Organomet. Chem.* **1974**, 81, 411 - 414.
- [95] M. J. Burk, J. P. Martinez, J. E. Feaster, N. Cosford, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4399 - 4428.
- [96] A. G. Becakshi, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, G.-J. Kang, S. J. Rettig, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 5002 - 5008.
- [97] G.-J. Kang, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, J. P. Kutney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1466 - 1467.
- [98] M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6266 - 6267.
- [99] J. Bakos, A. Orosz, B. Heil, M. Laghmari, P. Lhoste, D. Sinou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1684 - 1685.
- [100] R. J. Wijngaarden, *Industrial Catalysis - Optimizing Catalysts and Processes*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1998**.
- [101] S. Hörold, *Dissertation TU Braunschweig*, Braunschweig, **1995**.
- [102] G. Luft, *Chem.-Ing.-Tech.* **1991**, 63, 659 - 667.
- [103] G. Horn, C. D. Frohning, B. Cornils, *Chem. Tech.* **1975**, 4, 427 - 431.
- [104] P. Kripylo, P. Wendlandt, F. Vogt, *Heterogene Katalyse in der chemischen Technik*, 1. Auflage, Dt. Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, **1993**.
- [105] J. B. Butt, *AIChE J.* **1976**, 22 (1), 1.
- [106] J. B. McKinley, *Catalysis* **1957**, 5, 405.
- [107] O. Weisser, L. Landa, *Sulphide Catalysts, Their Properties and Applications*, Pergamon Press, Oxford - New York, Vieweg Verlag, Braunschweig, **1973**.
- [108] J. H. Sinfelt, *Crit. Rev. Solid State Sci.* **1974**, Februar, 311.

- [109] B. Despeyroux, K. Deller, H. Krause, *Chem. Ind.* **1993**, 10, 48 - 49.
- [110] H. Kluksdahl, Chevron Research Company, *US Patent 3 415 737*, 1968.
- [111] D. R. Strongin, S. R. Bare, G. A. Somorjai, *J. Catal.* **1987**, 103, 289.
- [112] J. M. Thomas, W. J. Thomas, *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1996**.
- [113] B. Fastrup, *Top. Catal.* **1994**, 1, 273.
- [114] J. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, **1989**, 134.
- [115] A. V. Neimark, L. I. Kheifets, V. B. Fenelonov, *Ind. Eng. Chem, Prod. Res. Dev.* **1981**, 20, 250 - 256.
- [116] J. Tröger, G. Vollheim, *Chem. Ztg.* **1975**, 99, 446.
- [117] M. Raney, *US Patent 162810*, 1927.
- [118] S. R. Montgomery in: *Catalysis of Organic Reactions*, Ed.: W. R. Moser, Dekker, New York, USA, **1981**, 383.
- [119] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**.
- [120] M. J. Burk, J. P. Martinez, J. E. Feaster, N. Cosford, *Tetrahedron* **1994**, 50, 4399 - 4428.
- [121] G. E. Ball, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, W. J. Henderson, B. R. James, K. S. MacFarlane, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 1464 - 1468.
- [122] G. Z. Wang, J.-E. Bäckvall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 980 - 982.
- [123] H. A. Brune, J. Unsinn, R. Hemmer, M. Reichhardt, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 335 - 342.
- [124] A. G. Becakshi, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, G.-J. Kang, S. J. Rettig, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 5002 - 5008.
- [126] G.-J. Kang, W. R. Cullen, M. D. Fryzuk, B. R. James, J. P. Kutney, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1466 - 1467.
- [127] M. J. Burk, J. E. Feaster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6266 - 6267.
- [128] J. Bakos, A. Orosz, B. Heil, M. Laghmari, P. Lhoste, D. Sinou, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1684 - 1685.
- [129] Y. Ng Cheong Chan, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9400 - 9401.
- [130] C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8952 - 8965.



- [131] C. A. Willoughby, S. L. Buchwald, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 7627 - 7629.
- [132] J. A. Godfrey, R. A. Searles, *Chem.-Tech.* **1981**, 12, 1271 - 1280.
- [133] K.-H. Schmidt, *Chem. Ind.* **1984**, 36, 380 – 388.
- [134] C. H. Bartholomew, *Chem. Eng.* **1984**, November 12, 96.
- [135] G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1997**.
- [136] D. L. Trimm in: *Catalysis in Petroleum Refining 1989*, Elsevier Science, Amsterdam, **1990**, 41.
- [137] G. F. Huttig, *Disc. Farad. Soc.* **1950**, 8, 215.
- [138] A. E. Presland, G. L. Price, D. L. Trimm, *Surf. Sci.* **1972**, 424, 435.
- [139] G. Tamman, Q. A. Mansuri, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1923**, 126, 119.
- [140] J. T. Richardson, *Principles of Catalyst Development*, Plenum Press, New York, **1989**.
- [141] H. El Khadem, *Carbohydrate Chemistry*, Academic Press, San Diego, 1. Aufl. **1988**.
- [142] K. Heyns, H. Paulsen, R. Eichstedt, M. Rolle, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2039 - 2049.
- [143] P. Collins, R. Ferrier, *Monosaccharides*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
- [144] M. Makkee, A. Kieboom, H. van Bakkum, *Carbohydr. Res.* **1985**, 138, 225 - 236.
- [145] J. W. Green in: *The Carbohydrates*, Ed.: W. Pigman, D. Horton, Academic Press, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. IB, **1980**.
- [146] G. de Witt, A. P. G. Kieboom, H. van Bakkum, *Carbohydr. Res.* **1979**, 74, 157 - 175.
- [147] J. M. de Bruijn, A. P. G. Kieboom, H. van Bakkum, *Sugar Techn. Rev.* **1986**, 13, 21 - 52.
- [148] W. Pigman, E. Anet in: *The Carbohydrates*, Ed.: W. Pigman, D. Horton, Academic Press, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. IA, **1972**.
- [149] P. Calle, A. Sanchez, C. Siero, *Carbohydr. Res.* **1992**, 210, 19 - 27.
- [150] J. C. Speck, *Advan. Carbohydr. Chem.* **1958**, 13, 63 - 103.
- [151] B. Heeb, *Diplomarbeit FH Mannheim*, Mannheim, **1996**.
- [152] H. Paulsen, K.-W. Pflughaupt in: *The Carbohydrates*, Ed.: W. Pigman, D. Horton, Academic Press, 2<sup>nd</sup> Edition, Vol. IB, **1980**.

- [153] K. Heyns, W. Koch, *Z. Naturforsch.* **1952**, 7b, 486 - 488.
- [154] K. Heyns, K.-H. Meinecke, *Chem. Ber.* **1953**, 11, 1453 - 1462.
- [155] F. Micheel, G. Hagemann, *Chem Ber.* **1960**, 93, 2381 - 2383.
- [156] L. C. Maillard, *C. R. Acad. Sci.* **154**, 66, **1912**; **155**, 1554, **1912**.
- [157] M. Angrick, D. Rewicki, *Chem. In unserer Z.* **1980**, 14, 149 – 157.
- [158] H. G. Maier, *Chem. In unserer Z.* **1984**, 18, 17 – 23.
- [159] R. Semel, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1997**, 45, 601 – 607.
- [160] H. Vogel, mündliche Mitteilung.
- [161] U. Wagner in: *Ullmanns Enzykl. Tech. Chem.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 4. Aufl., Bd. 4, **1974**, 1 - 69.
- [162] H. Vogel in: *Ullmanns Enzykl. Tech. Chem.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5. Aufl., Vol B4, **1986**, 437 - 476.
- [163] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken, *Chemische Reaktionstechnik*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1987**.
- [164] H.-I. Joschek in: *Ullmanns Enzykl. Tech. Chem.*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 4. Aufl., Bd. 3, **1974**, 495 - 517.
- [165] H. Kölbel, J. Schulze, *Projektierung und Vorkalkulation in der chemischen Industrie*, Springer Verlag, Heidelberg, **1970**.
- [166] H. J. Lang, *Chem. Eng.* **1984**, 55 (6), 112.
- [167] F. Helfrich, W. Schubert, *Chem.-Ing.-Tech.* **1973**, 45, 891.
- [168] G. T. Wilson, *Brit. Chem. Eng. Proc. Tech.* **1971**, 16 (10), 931.
- [169] B. Frank, *Die BASF*, E1, Oktober **1971**.
- [170] R. Cartarius, *Dissertation TU Darmstadt*, Darmstadt, **1999**.
- [171] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim, **1991**.
- [172] R. Adler, J. Nelles, H. Jankowski, G. Nagel, B. Kubias, *Chem. Tech.* **1978**, 7, 329 - 388.
- [173] H. Jankowski, J. Nelles, R. Adler, B. Kubias, C. Salzer, *Chem. Tech.* **1978**, 9, 441 - 446.
- [174] J. Nelles, H. Jankowski, R. Adler, B. Kubias, C. Salzer, *Chem. Tech.* **1978**, 11, 555 - 559.

- [175] J. Hagen, *Chemische Reaktionstechnik*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1992**.
- [176] W. Pippel, *Chem. Techn.* **1965**, 12, 729 – 738.
- [177] R. Adler, J. Nelles, B. Kubias, C. Salzer, *Chem. Tech.* **1979**, 1, 15 - 18.
- [178] J. Nelles, R. Adler, C. Salzer, K. D. Henkel, *Chem. Tech.* **1979**, 4, 177 - 181.
- [179] J. Nelles, R. Adler, C. Salzer, S. Bisanz, *Chem. Tech.* **1979**, 6, 291 - 294.
- [180] R. Adler, H. Jankowski, C. Salzer, J. Nelles, *Chem. Tech.* **1980**, 3, 116 - 119.
- [181] R. Adler, C. Salzer, H. Jankowski, D. Ulrich, J. Nelles, *Chem. Tech.* **1980**, 6, 290 - 294.
- [182] K. Randerath, *Dünnschicht-Chromatographie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1962**.
- [183] H. Jork, W. Funk, W. Fischer, H. Wimmer, *Dünnschicht-Chromatographie*, Band 1a, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1989**.
- [184] K. Bauer, L. Gros, W. Sauer, *Dünnschicht-Chromatographie*, Hüthig Verlag, Heidelberg, **1989**.
- [185] F. W. Lichtenthaler, S. Rönninger, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 1489 – 1497.



Torsten Krause  
Neckarsteinacher Str. 8  
64646 Heppenheim

Darmstadt, 14.12.99

#### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, daß ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

---

(Torsten Krause)

Torsten Krause  
Neckarsteinacher Str. 8  
64646 Heppenheim

Darmstadt, 14.12.99

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

---

(Torsten Krause)

# Lebenslauf

---

## **Persönliche Daten**

---

Name: Torsten Krause  
Geburtstag 4.11.1970  
und -ort: in Darmstadt

---

## **Schul Ausbildung**

---

1977 - 1990 Grundschule und Gymnasium in Heppenheim  
Abschluß: Abitur

---

## **Wehrdienst**

---

07/ 1990 - 07/ 1991 Fernmeldebataillon in Mannheim

---

## **Hochschulausbildung an der Technischen Universität Darmstadt**

---

10/ 1991 - 10/ 1993 Grundstudium Chemie

10/ 1993 - 04/ 1996 Hauptstudium Chemie mit dem Studienschwerpunkt  
Chemische Technologie

04/ 1996 – 10/ 1996 Diplomarbeit an der TU Darmstadt, Arbeitskreis: Prof. Dr.-  
Ing. H. Vogel  
*Thema: Neue Verfahren zur Darstellung von Propenoxid aus  
Propen*

10/ 1996 Studienabschluß: Diplom-Ingenieur

seit 12/ 1996 Doktorarbeit am Institut für Chemische Technologie

---

## **Berufserfahrung**

---

seit 12/ 1996 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Chemische  
Technologie der Technischen Universität Darmstadt

- Mitarbeit im Forschungsverbund Saccharosefolgechemie  
des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft  
und Forsten

Heppenheim, 14. Dezember 1999